Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química:
Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

Ano 2022

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química:
Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

Ano 2022

Editora chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Editora executiva
Natalia Oliveira
Assistente editorial
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto gráfico
Bruno Oliveira
Camila Alves de Cremo
Daphynny Pamplona
Luiza Alves Batista
Natália Sandrini de Azevedo
Imagens da capa
iStock
Edição de arte
Luiza Alves Batista

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Ano 2022

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Atena
Editora
Ano 2022

Química: desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Q6 Química: desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-258-0486-6
DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.866221409

1. Química - Estudo e ensino. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 540.7

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

APRESENTAÇÃO

O e-book intitulado: "Química: Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2 " é constituído por dez capítulos de livros que foram divididos em três eixos-temáticos: *i*) ensino de química; *ii*) química inorgânica e suas aplicações e; *iii*) produção de álcool e química ambiental.

O primeiro tema é constituído por três capítulos que procuraram investigar as dificuldades no processo de ensino-aprendizagem de química sob o olhar do aluno em relação às aulas no sistema remoto e as dificuldades enfrentadas por futuros professores de química durante a pandemia do COVID-19 (março/2020 a dezembro/2021). O terceiro capítulo apresentou um estudo em relação ao tema "Estação Meteorológica" como gerador do conhecimento químico.

Os capítulos de 4 a 7 apresentam trabalhos que procuraram investigar a química inorgânica e suas diferentes aplicações, entre as quais: *i*) transformação do 2-metilofeno sobre argila modificada pela incorporação de zinco; *ii*) a importância do conhecimento dos compostos de coordenação; *iii*) introdução de filmes finos de CeO_2 sobre a superfície de materiais cerâmicos com porosidade construída de TiO_2 utilizando a técnica de réplica e; *iv*) utilização de Terras Raras como indicador fotoluminescente de pH.

Por fim, o terceiro eixo temático apresenta um estudo que demonstra o potencial de produção de etanol de segunda geração a partir da biomassa vegetal da Gigoga (vegetal que se prolifera em ambientes aquáticos de águas doces e salobras com elevada contaminação). O oitavo capítulo apresenta a eficiência da biomassa proveniente da maça como bioadsorvente de Cu(II), Fe (II) e Ni(II). Finaliza-se com o capítulo 10 que apresenta um estudo para remoção do hormônio 17α-Etinilestradiol sob cristais de WO_3 e ativados por luz policromática.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

https://doi.org/10.22533/at.ed.86622140910

CAPÍTULO 1

ENSINO REMOTO EM MEIO À PANDEMIA DA COVID-19: DIFICULDADES E PERCEPÇÕES DE BOLSISTAS PIBID E ALUNOS NO ENSINO DE QUÍMICA

Data de aceite: 01/09/2022

Caren Layssa Marques Santana
Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará
Belém-PA

Werlley Denison Lima de Lima
Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará
Belém-PA

Alexsandro Sozar Martins
Secretaria de Estado de Educação
Belém-PA

Ana Rosa Carriço de Lima. M. Duarte
Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará
Belém-PA

Kelly das Graças Fernandes Dantas
Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará
Belém-PA

RESUMO: Esse trabalho foi desenvolvido durante a pandemia de Covid-19 por discentes do curso de Licenciatura em Química voluntários do Programa de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID)/CAPES da Universidade Federal do Pará (UFPA) com o objetivo de realizar uma análise do aprendizado dos alunos da E.E.F.M. Manoel Leite Carneiro durante o ensino remoto visando mostrar suas dificuldades e também o que os alunos mais gostaram em relação essa nova forma de aprender e ensinar. Um questionário foi desenvolvido na plataforma do *Google Forms* e encaminhado pelo *Google Classroom* para os alunos da escola e por mensagens de *WhatsApp* aos bolsistas do PIBID-Química/UFPA. Esse questionário foi organizado de forma com que fosse possível entender a adaptação e as dificuldades enfrentadas pelos alunos e pelos bolsistas PIBID durante à pandemia. O questionário aplicado continha 10 (dez) questões, sendo 8 (oito) questões objetivas de múltiplas escolhas e 2 (duas) questões subjetivas. Esse questionário foi respondido por 50 (cinquenta) alunos da escola e 8 (oito) bolsistas PIBID. A análise das respostas dos alunos da escola e dos bolsistas PIBID mostraram que ambos tiveram dificuldades com relação ao uso de internet e aos aspectos da vida social, comprometendo o ensino-aprendizagem da disciplina de Química na forma remota. Nesse contexto pandêmico, o ensino remoto se apresentou como a alternativa para dar continuidade às atividades escolares, mas se faz necessárias medidas que aprimorem o ensino nessa modalidade. O PIBID se apresentou como uma ferramenta de extrema importância, pois através dele essa pesquisa foi realizada e os bolsistas foram inseridos em um cenário educacional remotamente onde puderam colocar em prática projetos e conhecimentos adquiridos ao longo do curso. Além disso, os alunos da escola tiveram a oportunidade de vivenciar novas experiências.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino Remoto; Ensino de

Química; Desafios

INTRODUÇÃO

O ano de 2020 foi marcado na vida dos brasileiros e do mundo como um todo em decorrência de um vírus respiratório chamado SARS-CoV-2, sigla oriunda do termo "severeacute respiratory syndrome coronavirus 2" (síndrome respiratória aguda grave de coronavírus 2), responsável por provocar um quadro inflamatório conhecido como doença do coronavírus 2019 (COVID-19) e nomeado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (LIU et al, 2020).

Por possuir uma característica emergencial, o ensino remoto desafiou muitos educadores e alunos nesse novo cenário. Nas concepções de Souza e Miranda (2020), muitos professores e alunos não possuem formação ou domínio total das ferramentas digitais. Em alguns casos, muitos não possuem um computador pessoal e a internet não suporta o tráfego de informações e o uso de alguns aplicativos. Essas dificuldades atreladas à sobrecarga gerada pela pandemia acabaram culminando em um quadro de ansiedade, estresse, insônia e outros sintomas relacionados à saúde mental.

Este texto, de natureza exploratória, apresenta um relato de pesquisa com alunos e bolsistas sobre as aulas de química no ensino remoto emergencial (ERE). Diante de todos os acontecimentos na saúde e no mundo na pandemia de Covid-19, este trabalho realizado por discentes voluntários do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID), buscou formas de ensino para os alunos da escola E.E.F.M. Manoel Leite Carneiro e procurou entender as formas e as percepções de como os alunos estavam entendendo o ensino de forma remota e adquirindo conhecimento. Algumas reflexões foram importantes, tais como o conteúdo que estava sendo administrado e se realmente o mesmo estava sendo assimilado. Na pesquisa, foi utilizada como parâmetros de análise, a forma como foi utilizada as tecnologias para as aulas virtuais e como foi ensinar com todas as dificuldade das aulas online, tais como a rede de internet, o processamento de aplicativo e a dificuldad do aluno em utilizar os meios de comunicação.

OBJETIVOS

Fazer uma análise do aprendizado dos alunos no ensino remoto, procurando mostrar suas dificuldades e também o que mais gostaram nessa nova forma de aprender e ensinar.

PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A pesquisa foi realizada na escola E.E.F.M. Manoel Leite Carneiro na cidade de Belém-PA envolvendo 50 (cinquenta) alunos da escola e 8 (oito) bolsistas do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID) do curso de Licenciatura em Química

da Universidade Federal do Pará. Um questionário utilizando um embasamento teórico e relatos de experiências individuais sobre as aulas no ensino remoto foi desenvolvido. Procurou-se também analisar as dificuldades socioeconômicas, a partir das novas formas de levar e adquirir conhecimento. Além disso, identificar não apenas o que aprenderam de química, mas saber o nível de dificuldades, tais como as formas de acesso à internet, dificuldades na aprendizagem e quais delas eram mais significat as.

O questionário foi desenvolvido na plataforma do *Google Forms* e encaminhado pelo *Google Classroom* para os alunos da escola e por mensagens de *WhatsApp* aos bolsistas PIBID. Foi organizado de forma com que fosse possível entender a adaptação e as dificuldades enfrentadas. O questionário continha 10 (dez) questões, sendo 8 (oito) questões objetivas de múltiplas escolhas e 2 (duas) questões subjetivas.

RESULTADOS

Percepção dos bolsistas e uma reflexão acerca dos resultados

Por meio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID) foi possível realizar uma atividade de pesquisa, onde os bolsistas e os alunos da escola E.E.F.M. Manoel Leite Carneiro puderam assinalar e expor suas percepções, opiniões e experiências acerca do ensino de química durante o ensino remoto e sobre o quanto foi aproveitamento dos conteúdos.

Foi perguntado aos bolsistas quanto a sua adaptação ao meio remoto. Os resultados mostram que 75% tiveram poucas dificuldades com o uso das plataformas e 25% tiveram muita dificuldade

Para a pesquisa, foi indispensável questionar aos bolsistas quais foram suas maiores dificuldades nas plataformas digitais enquanto ensinavam os conteúdos de química para os alunos. Entre os resultados obtidos, os 3 (três) mais expressivos foram a internet insuficiente ou instável, os aspectos pessoais e o tempo para ministrar as aulas ou organizar os estudos (Gráfico 1). No Gráfico 2 pode ser observado as percepções e as respostas dos bolsistas quando foram questionados se os alunos conseguiram entender os assuntos de química.

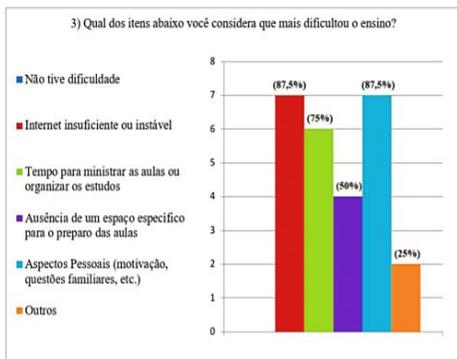



Gráfico 1. Respostas dos bolsistas para questão 3

Fonte: Elaborada pelos autores.

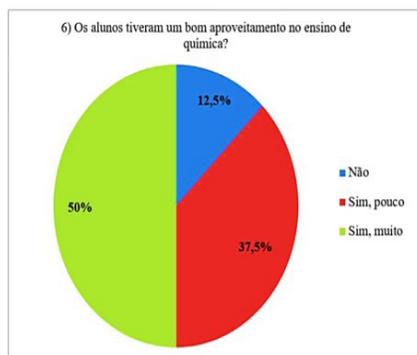



Gráfico 2. Respostas dos bolsistas para questão 6

Fonte: Elaborada pelos autores.

Analisando os dados obtidos do questionário direcionado aos bolsistas foi possível inferir que mesmo a maioria tendo uma boa adaptação no uso das ferramentas digitais, os problemas com a internet, aspectos sociais (motivação, questões familiares e entre outros) e a organização com os estudos trouxeram impactos negativos no processo de ensino-aprendizagem nas aulas remotas, mostrando que a transposição das aulas presenciais para as plataformas digitais trouxe muitos desafios

O questionário realizado com os bolsistas PIBID foi de suma importância para o entendimento das adaptações de cada um ao realizarem suas atividades pedagógicas dentro do programa, que possibilitou aos bolsistas a realização de projetos educacionais com os alunos, desenvolvimento de habilidades e conhecimento sobre o funcionamento da estrutura escolar.

Respostas e percepções dos alunos da escola E.E.F.M. Manoel Leite Carneiro

A partir das respostas dos alunos foi possível fazer uma análise dos dados e compreender as experiências vividas por eles no que diz respeito ao ensino remoto e o aprendizado de química. Assim como foi feito com os bolsistas, os alunos também foram questionados sobre quais dificuldades encontraram no ensino remoto enquanto as atividades estavam sendo desenvolvidas pelos bolsistas PIBID. Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 3 e mostraram que os aspectos pessoais, tempo para assistir as aulas ou organizar os estudos e os problemas com a internet foram os maiores desafio entre eles.

Na questão 8, os alunos tiveram que responder se conseguiram entender os assuntos de química ministrados pelos bolsistas PIBID (Gráfico 4) e mais da metade dos alunos (cerca de 66 %) disseram que conseguiram entender, mas bem pouco. As dificuldade apresentadas no Gráfico 3 e o resultado exposto no Gráfico 4 revelam a necessidade de

se pensar não somente em materiais e atividades pedagógicas que auxiliem no ensino de química, mas de se levar em consideração também os aspectos sociais da vida do aluno que possuem bastante influência em seu aprendizado

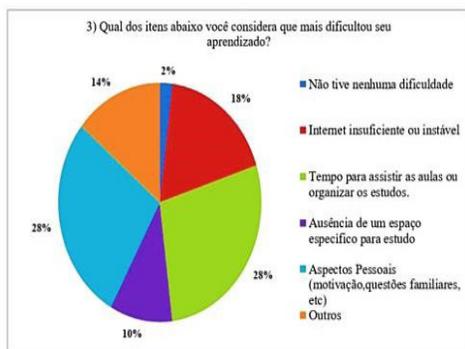



Gráfico 3. Respostas dos bolsistas para a questão 3

Fonte: Elaborada pelos autores.

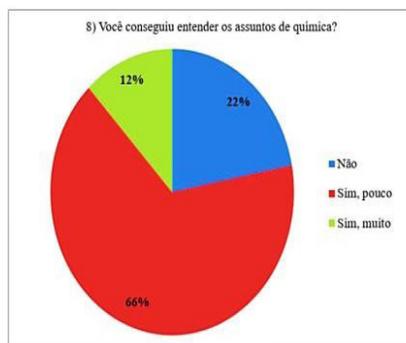



Gráfico 4. Respostas dos alunos para a questão 8

Fonte: Elaborada pelos autores.

CONCLUSÃO

Com base na análise da pesquisa realizada com os bolsistas e os alunos foi possível concluir que ambos tiveram as mesmas dificuldades com relação ao uso de internet e os aspectos da vida social, comprometendo a relação ensino-aprendizagem de química via remota. Sabendo que no contexto pandêmico, o ensino remoto se apresentou como a alternativa mais viável para dar continuidade às atividades escolares, torna-se necessárias medidas que aprimorem o ensino nessa modalidade. O Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID) se apresentou como uma ferramenta de extrema importância, pois através dele esta pesquisa foi realizada e os bolsistas foram inseridos em um cenário educacional de forma remota, onde puderam colocar em prática projetos e conhecimentos adquiridos ao longo do curso, enquanto os alunos da escola tiveram a oportunidade de vivenciar novas experiências.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. TedrosAdhanomGhebreyesus. Disponível em: <https://twitter.com/DrTedros> Acesso em: 26 out. 2021.

CAPÍTULO 2

RELATO DE AULAS REMOTAS EM COMPONENTES CURRICULARES EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA NO ENSINO

Data de aceite: 01/09/2022
Data de submissão: 08/08/2022

Aline Valquiria da Silva Maciel
Instituto Federal do Paraná - *Campus* Palmas
http://lattes.cnpq.br/6352503597934120

Brenda Vanzin Ribas
Instituto Federal do Paraná - *Campus* Palmas
http://lattes.cnpq.br/7881556129240354

Edneia Durli
Instituto Federal do Paraná - *Campus* Palmas
http://lattes.cnpq.br/3971124924550424

RESUMO: O presente trabalho traz uma abordagem de ensino nas aulas remotas durante a pandemia. Este relato foi desenvolvido através da experiência das alunas do 5 período do curso de licenciatura em química do Instituto Federal do Paraná, nas aulas de Química Analítica Experimental 1.
PALAVRAS-CHAVE: Química analítica experimental, ensino remoto, pandemia.

REPORT OF REMOTE CLASSES IN EXPERIMENTAL CURRICULAR COMPONENTS OF CHEMISTRY TEACHING IN TEACHING

ABSTRACT: The present work brings a teaching approach in remote classes during the pandemic. This report was developed through the experience of students from the 5th period of the chemistry degree course at Instituto Federal do Paraná, in Experimental Analytical Chemistry 1 classes.
KEYWORDS: Experimental analytical chemistry, remote teaching, pandemic.

INTRODUÇÃO

Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2021), em dezembro de 2019 o mundo foi alertado sobre um novo tipo de vírus, o qual foi denominado de *Coronavírus Disease* 2019 (COVID-19). Em março de 2020 a crise pandêmica que já vinha afetando diversos países chegou ao Brasil. Com o número de casos de COVID-19 aumentando, o Ministério da Educação aprovou a substituição das aulas presenciais por aulas remotas emergenciais com o apoio dos meios digitais. No Instituto Federal do Paraná - Campus Palmas as aulas remotas se iniciaram apenas no início do mês de agosto. Nesse contexto, houve a necessidade urgente de toda a sociedade se mobilizar e buscar se adaptar às mudanças ocorridas em todos os setores, seja ele econômico, social ou o sistema educacional. Como fontes de recursos para reuniões de negócios e reuniões educacionais, estão sendo utilizadas algumas funções disponíveis no Google como o Google Meet para a realização das aulas síncronas e a plataforma AVA/Moodle do IFPR para aulas assíncronas. As aulas experimentais são essenciais na área da química, mas diante o panorama que nosso país está vivendo há aproximadamente 1 ano

e 6 meses esses componentes curriculares também tiveram que se adaptar nesta nova realidade. O objetivo deste trabalho é relatar como acadêmicas do curso de licenciatura química, as dificuldades das aulas práticas de química analítica experimental I na forma remota.

METODOLOGIA

O presente trabalho vai relatar as dificuldades apresentadas no ensino remoto do Instituto Federal do Paraná - campus Palmas, da disciplina de Química Analítica Experimental I. O ensino no formato remoto, traz algumas dificuldades, principalmente quando se trata do acesso à internet que alguns acadêmicos não têm suas residências e também por não funcionar bem, o uso de notebook e smartphones acaba sendo algo bem complicado, visto que os PDFs e as atividades passadas pelos professores que requerem um sistema operacional mais amplo e mais memória. Na disciplina foram realizados até o momento 3 relatórios e 3 fluxogramas, referente aos vídeos de aulas práticas postadas pela professora no moodle. Os relatórios e os fluxogramas foram realizados em formato de Powerpoint para serem apresentados nas reuniões. As práticas realizadas foram referente ao tema de «*Identificação De Cátions Por Via Seca*», sendo as práticas realizadas por partes, pois cada grupo é diferente de se obter os resultados. Ao total foram realizadas oito práticas para a determinação de todos os grupos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aulas práticas de química analítica experimental I sendo aplicadas de forma remota gera dificuldades, o fato de não estarmos manuseando os instrumentos para fazer a prática gera algumas dúvidas em relação a cor final que se dá as reações química utilizada para identificação de cátions por via úmida, a forma de identificação dos cátions é através de mudança de cor e precipitados nas reações. É necessário rever várias vezes as práticas para entender bem qual foi a vidraria utilizada, os reagentes e metodologias, assim como os resultados. Tornando a prática mais difícil de ser compreendida. Como consequência as apresentações dos relatórios foram de forma mecânica pela não compreensão das aulas práticas por vídeos. Ao final a professora percebendo que as alunas não tinham atingido o objetivo principal o compreendido, explicou a prática novamente e fez uma nova proposta para as outras apresentações em forma de fluxograma. O rendimento das aulas se tornou mais abrangente e compreensível. A discussão com a professora referente às práticas realizadas é de grande valia para auxiliar o desenvolvimento da compreensão das aulas, principalmente em relação aos mecanismos que ocorrem durante as aulas práticas. Com isso percebemos que a troca de atividades, ajudou na melhor compreensão do conteúdo. Segundo Barão 2020,o aluno, nos ambientes virtuais de aprendizagem, fará a construção e a reconstrução dos significados dos conceitos químicos de forma interativa, em seu

tempo, individual ou coletivamente e de forma independente. Estas modalidades de ensino proporcionam ao aluno melhoria no aprendizado e aumento do interesse pela disciplina de Química desenvolvendo as inteligências linguísticas e às lógico- matemáticas que o ajudam a fazer escolhas corretas para si e tudo o que o cerca.

AGRADECIMENTOS

Instituto Federal do Paraná - *Campus* Palmas por todo suporte que nos tem dado durante essa transição do ensino presencial para o remoto.

REFERÊNCIAS

OMS, Organização Mundial da Saúde. **Folha informativa COVID-19: escritório da OPAS e da OMS no Brasil.** jan. 2021. Disponível em: <https://www.paho.org/pt/covid19>. Acesso em: 18 out. 2021.

LUNARDI, Nataly Moretzsohn Silveira Simões et al. Aulas Remotas Durante a Pandemia: dificuldades e estratégias utilizadas por pais. **Educação & Realidade**, v. 46, 2021.

Barão, Clades C. Ensino de química em Ambientes Virtuais. 2020

CAPÍTULO 3

ESTAÇÃO METEOROLÓGICA

Data de aceite: 01/09/2022

Carla Aparecido da Silva Lopes
Doutoranda. Escola Estatual Professora Genoveva Pinheiro Vieira de Vitta-SP

Eliane Flora
Escola Estatual Professora Genoveva Pinheiro Vieira de Vitta-SP

RESUMO: O estudo da Meteorologia agrega áreas das Ciências Naturais, como Física e Química. Essa Ciência é importante para a formação social e política das pessoas, especialmente para os alunos do Ensino Básico. Utilização de materiais recicláveis para elaboração de aparelhos meteorológicos rudimentares, demostrando na prática, o funcionamento dos aparelhos da estação meteorológica relacionando outras disciplinas da natureza, de forma educativa e transformadora, despertando o interesse dos estudantes para a ciência e contribuindo para o entendimento dos fenômenos atmosféricos e uma visão global das diversas áreas como: saúde, política e educação.
PALAVRAS-CHAVE: Meteorologia, ciências, física.

ABSTRACT: The study of Meteorology aggregates areas of Natural Sciences, such as Physics and Chemistry. This Science is important for the social and political formation of people, especially for Basic Education students. Use of recyclable materials for the elaboration of rudimentary meteorological devices, demonstrating in practice, the operation of the meteorological station devices, relating other disciplines of nature, in an educational and transformative way, arousing students' interest in science and contributing to the understanding of atmospheric phenomena and a global vision of several areas such as: health, politics and education.
KEYWORDS: Meteorology, science, physics.

INTRODUÇÃO

Uma estação meteorológica convencional é composta de vários sensores isolados que registram continuamente os parâmetros meteorológicos como: pressão atmosférica, temperatura e umidade relativa do ar, precipitação, radiação solar, direção e velocidade do vento etc., que são observados a cada intervalo e enviados a um centro coletor.

O estudo da Meteorologia agrega áreas das Ciências Naturais, como Física e Química. Essa Ciência é importante para a formação social e política das pessoas, especialmente para os alunos do Ensino Básico.

O entendimento dos fenômenos atmosféricos pode contribuir para uma visão global de problemas que envolvem diversas áreas como: saúde, política e educação.

OBJETIVOS

- Aplicação de conceitos de Física, Geografia e Química na compreen-

são de fenômenos meteorológicos;

- Despertar nos alunos o interesse pela meteorologia, características climáticas e suas alterações, numa perspectiva interdisciplinar, utilizando instrumentos construídos artesanalmente;
- Familiarização com os conceitos e a instrumentação básica da meteorologia pela observação, medição, organização, apresentação e interpretação dos dados registrados.

MATERIAIS E MÉTODOS

- Apresentação do documentário “Quanto pesa uma nuvem?” para mostrar como é possível construir uma estação meteorológica dentro da escola.
- Utilização de materiais recicláveis para elaboração de aparelhos meteorológicos rudimentares, demostrando na prática, o funcionamento dos aparelhos da estação meteorológica relacionando outras disciplinas da natureza, de forma educativa e transformadora.
- Orientação de procedimentos básicos da Meteorologia e o entendimento de processos envolvidos.
- Explicação do funcionamento dos instrumentos, bem como os procedimentos para a construção dos instrumentos meteorológicos artesanais: pluviômetro, biruta, higrômetro, barômetro, entre outros.
- Todo o projeto será avaliado ao longo do desenvolvimento do mesmo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1

2

3

1. tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQRcM52aCaddrUUFc6SkKsUMSo0lTeSQXHdzI0 4qnugL65xSRHf Acesso em 13/07/2017.

2. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/57/Anemoscopi.JPG/250px- Anemoscopi. JPG Acesso em 13/07/2017.

3. http://www.feiradeciencias.com.br/sala27/image27/27_04_03.jpg Acesso em 13/07/2017.

O projeto reforça os conteúdos apresentados na escola, onde assim os alunos veem o processo de funcionamento dos aparelhos de uma estação e criam seus próprios aparelhos meteorológicos, utilizando materiais recicláveis e de fácil acesso e com os debates adquirem mais informações sobre temas desenvolvidos.

O registro de todas as atividades poderá ser comparado aos divulgados nas cartas meteorológicas e isto fará com que o aluno perceba o grande número de variáveis apresentadas pela meteorologia.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que com as propostas trazidas pela Física e Química permitem que o professor trabalhe atividade com os alunos da 2ª e 3ª série do Ensino Médio, e após abordar os conceitos de Termologia e o estudo das Leis Gerais dos Gases os alunos apresentarão bons resultados e mais interesses com as disciplinas e os temas apresentados.

Facilitando a interação entre conteúdos teóricos e práticos na construção do conhecimento de nossos alunos.

REFERÊNCIAS

1 http://educador.brasilescola.uol.com.br/ Acesso 12/07/2017.

2 https://www.youtube.com/watch?v=7sveL1FWACA Acesso em 13/07/2017.

3 http://www.cienciamao.usp.br/dados/rec/_construaasuapropriaestac.arquivo.pdf Acesso em 13/07/2017.

4 http://www.educacional.com.br/up/4380001/10524722/roteiro-montagem_.pdf Acesso em 13/07/2017.

5 http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/21211/S11_quanto_pesa_uma_nuvem.pdf ?sequence=4 Acesso em 13/07/2017.

6 Material de Apoio ao Currículo do Estado de São Paulo – Caderno do Professor – Ensino Médio.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DO 2-METILTIOFENO SOBRE A ARGILA KSF MODIFICADA ATRAVÉS DA PILARIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE ZINCO

Data de aceite: 01/09/2022

Manuela Lisboa de Oliveira

Vivian Lima dos Santos

Eneida Andrade Cardoso

Vitor Almeida de Novaes Galvão

Angelica Amaral de Oliveira

Arthur Pinto Mariano

Ronaldo Costa Santos

Luiz Antônio Magalhães Pontes

RESUMO: A emissão de SOx, proveniente da combustão da gasolina em motores automotivos, favorece a ocorrência de chuvas ácidas impactando, diretamente, na qualidade do meio ambiente. A redução dos compostos tiofênicos, presentes nesse combustível, apresenta alto grau de complexidade devido à estabilidade eletrônica do anel, tornando necessário o estudo de materiais que possibilitem a conversão dos tiocompostos em espécies mais reativas. Com isso, o presente trabalho avaliou a atividade da argila KSF, modificada a partir da introdução de pilares de alumina e da impregnação de zinco, na transformação do 2-metiltiofeno em sulfetos mais reativos. Os principais produtos sulfurados obtidos foram o H2S e 2-propanotiol. As alterações estruturais, texturais e físico-químicas realizadas na KSF foram analisadas por DRX, Fisissorção de N2, FRX e DRIFTs-C5H5N. Constatou-se que a impregnação e a pilarização aumentaram a quantidade dos sítios ácidos de Lewis em detrimento dos sítios ácidos de Brønsted. Os melhores catalisadores para a produção de H2S e de 2-propanotiol foram as argilas KSF e Zn/KSF-PILC, respectivamente. A etapa limitante para a produção desses produtos foi a transferência de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: KSF, enxofre, óxido de zinco, 2-metiltiofeno.

ABSTRACT: The emission of SOx, from the combustion of gasoline in automotive engines, favors the occurrence of acid rain, directly impacting the quality of the environment. The reduction of thiophenic compounds present in the fuel presents a high degree of complexity due to the electronic stability of the ring, making it necessary to study materials that enable the conversion of thiocompounds into more reactive species. Thus, the present work evaluated the activity of KSF clay, modified from the introduction of alumina pillars and zinc impregnation, in the transformation of 2-methylthiophene into more reactive sulfid s. The main sulfur products obtained were H2S and 2-propanethiol. The structural, textural and physicochemical alterations carried out in KSF were analyzed by XRD, N2 Physisorption, FRX and DRIFTs - C5H5N. It was found that impregnation and pillarization increased the amount of Lewis acid sites at the expense of Brønsted acid sites. The best catalysts to produce H2S and 2-propanethiol were KSF and Zn/KSF-PILC clays, respectively. The limiting step to produce these products was the hydrogen transfer.

KEYWORDS: KSF, súlfur, zinc oxide, 2-methylthiophene.

INTRODUÇÃO

Na combustão de combustíveis fósseis, a presença de compostos sulfurados favorece a emissão de SOx na atmosfera, implicando em impactos nocivos ao meio ambiente (1, 2). Com isso, o estudo da transformação de organossulfurados em correntes de hidrocarbonetos se tornou muito importante devido ao aumento da demanda por processos de dessulfurização de combustíveis (3, 4). Na gasolina e no diesel, há a presença de duas classes de espécies sulfuradas: os sulfetos e os compostos tiofênicos. Os sulfetos são mais reativos, quando comparados aos tiocompostos, sendo mais facilmente removidos. (5). A cisão da ligação C-S, presente no anel tiofênico, ocorre a partir da protonação e saturação da molécula de enxofre adsorvida em um sítio ácido (5-8). A quebra da ligação C- S, nesses compostos aromáticos, apresenta alta energia da ligação C-S devido à baixa basicidade de Lewis da molécula associada ao seu alto grau de aromaticidade (o que promove uma alta estabilidade a esses compostos) (9- 11). Desta forma, a análise e desenvolvimento de materiais que promovam a redução dos compostos tiofênicos, a partir da sua conversão em H_2S e/ou sulfetos menos estáveis, se faz necessário. Dentre os materiais que possuem as propriedades que favoreçam a saturação e quebra do anel tiofênico, as argilas lamelares catiônicas podem ser destacadas. As argilas lamelares são sólidos bidimensionais, constituídos por silicatos metálicos hidratados (conhecidos como filossilicatos) empilhados ao longo do espaço (12, 13). A depender da natureza da argila, pode-se haver a presença de sítios ácidos, em sua superfície, que favorecem sua aplicação na área da catálise (14-16). A atividade catalítica desses materiais pode ser alterada a partir de processos de modificações texturais, estruturais e físico-químicas, que direcionam o uso potencial das argilas modificadas para uma gama de reações, a exemplo da transformação de compostos tiofênicos em sulfetos menos reativos (através da saturação e abertura do anel) (5). Com essa finalidade, processos como a pilarização e a introdução de metais de transição destacam-se (17).

O processo de pilarização decorre da substituição dos cátions presentes entre as lamelas da argila (Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}) por cátions metálicos hidratados que, após a etapa de calcinação, formam pilares óxidos termicamente estáveis. Esses pilares promovem o aumento do espaço interlamelar, da área específica e da acidez de Lewis do material (18,19). Assim como na pilarização, a introdução de metais de transição em argilas lamelares catiônicas melhora sua atividade em decorrência de alterações nas propriedades ácidas desses materiais (20, 21). O estudo realizado por Aponte, Che-Galicia & Lasa (2016) mostrou que a introdução de metais de transição, a exemplo do zinco, aumenta a capacidade adsortiva do sólido com influência direta no desempenho catalítico do material. Potapenko et al. (2012), avaliaram o uso do zinco como fase ativa na dessulfurização

de uma carga de compostos tiofênicos sob condições reacionais de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Os autores observaram que as reações são controladas pelas propriedades ácido-base dos catalisadores em decorrência da interação entre os pares eletrônicos disponíveis nos sulfurados (bases de Lewis) com os orbitais disponíveis presentes em alguns cátions e óxidos metálicos.

Desta forma, este estudo tem como objetivo avaliar os efeitos da pilarização, a partir de polihidroxicátions de alumínio, e da incorporação de zinco nas propriedades da argila KSF e como essas influenciam na transformação do 2-metiltiofeno (diluído em uma corrente de n-hexano) em sulfetos alifáticos mais reativos.

EXPERIMENTAL

Pilarização e impregnação de zinco às argilas

A primeira etapa consistiu na preparação do agente pilarizante. Para isso, utilizou-se 500 mL de uma solução 0,2 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH) e 250 mL de uma solução a 0,2 mol/L de cloreto de alumínio hexahidratado ($AlCl_3.6H_2O$). Gotejou-se, lentamente, a solução de hidróxido de sódio a solução de cloreto de alumínio, sob temperatura de 60 °C e agitação constante. Após o gotejamento, manteve-se a solução em agitação por 24 horas. O agente pilarizante preparado foi colocado em contato com a suspensão da argila pré-expandida (3 g argila /300 mL água destilada) e o sistema foi mantido sob agitação por 2 horas. Após essa etapa, o sólido foi lavado com água destilada (até não haver mais a presença de íons cloro), filtrado e seco (por 15 horas, a temperatura de 60°C). Em seguida, o material foi calcinado a fim de formar os pilares óxidos de alumínio. A calcinação seguiu a seguinte programação: temperatura ambiente até 150 °C à 5 °C/min, permanecendo por 30 min, e de 150 °C até 450 °C à 5 °C/min, permanecendo por 180 min.

Para o processo de impregnação do zinco, preparou-se uma solução de nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$ - Sigma Aldrich), partindo da massa necessária para incorporação de 2% de metal à argila KSF (Sigma Aldrich). A suspensão de argila + solução foi agitada durante 24 horas, a temperatura de 100 °C. Após a agitação, o material foi seco à vácuo e calcinado a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 450°C. Nomeou-se “KSF-PILC” a argila pilarizada, “Zn/KSF-PILC” a argila pilarizada e impregnada com zinco e “KSF” o material sem modificações

Caracterizações

As modificações estruturais das argilas foram analisadas por Difração de Raios X (DRX) com o difratômetro Bruker D2 Phaser. A partir da Fisissorção de N_2 a -196,15 °C, definiu-se a área específica (método BET), o volume total de poros (regra de Gurvich) e de microporos (modelo α_s- plot), a partir de um equipamento Micromeritcs - ASAP 2020. A

composição das argilas foi determinada por Fluorescência de raios X (FRX), com suporte do equipamento Bruker S2 Ranger. Para determinação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis fez-se uso da espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier, através de um espectrômetro com célula de alta temperatura Harrick.

Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica foi realizada em um microrreator tubular, tipo I, de vidro borossilicato, contendo um controlador PID, para a temperatura, e uma bomba dosadora modelo 1260 Infinity Series - Agilent Technologies. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo (modelo 7890B - Agilent Technologies) contendo um detector de enxofre por quimiluminescência, com queimador de plasma duplo (SCD-DP) e uma coluna capilar DB-Sulfur SCD, utilizada para a identificação dos produtos sulfurados. Para análise dos hidrocarbonetos, um detector de ionização por chama (FID), contendo uma coluna capilar de alumina clorada foi utilizado. Antes da reação, foi realizada a ativação das argilas em atmosfera de N_2 a 450 °C, sob pressão atmosférica, durante 2 horas. A reação foi conduzida à pressão atmosférica, sob temperatura de 450°C e WHSV de 0,83 s^{-1}. A seletividade para as reações de transferência de hidrogênio foi calculada a partir da razão entre as parafinas e olefinas produzidas no craqueamento do n-hexano (C1-C5). A conversão do n- hexano, do 2-metiltiofeno (2MT) e a seletividade dos produtos formados foram calculadas a partir da Equação 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Conversão}_{n\text{-hexano}}(\%) = \frac{\text{moles}^{o}_{\text{hexano}} - \text{moles}_{\text{hexano}}}{\text{moles}^{o}_{\text{hexano}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Conversão}_{2MT}(\%) = \frac{\text{moles}^{o}_{2MT} - \text{moles}_{2MT}}{\text{moles}^{o}_{2MT}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade}_{x}(\%) = \frac{\text{moles}_{\text{produto x}}}{\sum \text{moles}_{\text{produtos}}} \cdot 100 \quad (3)$$

moles^{o} = quantidade de mols na entrada do reator;

moles = quantidade de mols na saída do reator.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações

A composição química das argilas, determinada por FRX, é apresentada na Tabela 1.

	KSF	KSF-PILC	Zn/KSF-PILC
SiO_2	56,2	72,8	70,0
Al_2O_3	11,7	19,9	16,4
Fe_2O_3	4,4	3,7	3,6
MgO	5,8	4,4	4,3
CaO	2,9	0,2	0,1
K_2O	1,5	1,5	1,3
SO_x	17,5	0,5	0,7
ZnO	-	-	3,6
SAR	4,8	4,3	4,3

Tabela 1. Análise química das argilas KSF, KSF-PILC e Zn-KSF-PILC.

A pilarização promoveu uma discreta diminuição na relação molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR) das argilas, devido à incorporação de alumínio a estrutura após a formação dos pilares óxidos de alumínio. Há a presença de magnésio, cálcio e potássio que estão coordenados como cátions de compensação naturais da região interlamelar dos materiais. O elemento ferro pode estar em coordenação octaédrica (presente na rede estrutural) ou em coordenação tetraédrica (como cátion de compensação) (24, 25). Após a incorporação de zinco, há uma diminuição dos cátions interlamelares. Essa redução pode ser atribuída a troca desses cátions com o íon zinco. A diminuição do teor de enxofre pode ser explicada devido à liberação dos ânions sulfatados após a etapa de lavagem e/ou através da perda de superfície lamelar depois da introdução dos pilares (27).

As modificações estruturais promovidas pela pilarização e incorporação de zinco nas argilas foram avaliadas a partir dos difratogramas expostos na Figura 2.

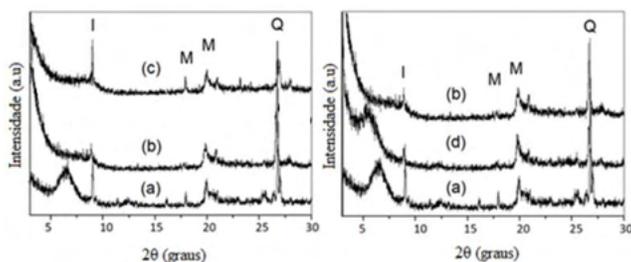



Figura 01. Difratograma de Raios X dos catalisadores. I = Ilita; M = Montmorilonita; Q = Quartzo; (a) KSF; (b) KSF- PILC; (c) Zn/KSF-PILC; (d) KSF- intercalada

Os difratogramas de todos as argilas apresentaram perfis semelhantes após a pilarização e incorporação do zinco, com exceção do plano (001) presente na KSF, no qual, houve uma diminuição acentuada nas argilas KSF-PILC, e Zn/KSF-PILC. Essa diminuição pode ser associada a alterações na ordem estrutural promovidas pela desidroxilação das

camadas após a calcinação e/ou a formação irregular dos pilares de alumina na região interlamelar (28).

O aumento do espaço basal, provocado pela introdução dos pilares de alumina (evidenciado a partir do deslocamento do plano (001)) foi avaliado a partir do precursor da argila KSF-PILC (KSF-Intercalada). A amostra KSF-Intercalada mostra a argila KSF após intercalação dos cátions hidratados de alumínio, porém, antes da calcinação para transformação dos cátions em pilares óxidos. No difratograma referente a KSF-Intercalada é observado um deslocamento do plano (001) para ângulos 2θ menores (Figura 2), o que evidencia a expansão do espaço basal.

Além do aumento do espaço basal, observado nos difratogramas através do deslocamento do plano (001), também são observados picos de impurezas, como quartzo (Q) e ilita (I) (em 2θ = 9°, e, 2θ = 26°, respectivamente (28, 29)), além das reflexõe próprias do argilomineral montmorilonita, em 2θ = 20,0° (31).

A Tabela 2 apresenta o efeito da pilarização e incorporação de zinco na área superficial, no volume total de poros e volume total de micropo os nos catalisadores.

Argila	Área (BET) (m²/g)	Volume Totalde Poros (cm³/g)	Volume de Microporos (cm³/g)
KSF	13,0	0,02	0,004
KSF - PILC	97,0	0,10	0,030
Zn/KSF - PILC	53,0	0,07	0,020

Tabela 2. Dados obtidos a partir da fisissorção de 2.

A introdução dos pilares de alumina promoveu o aumento de área superficial e do volume total de poros das argilas KSF-PILC e Zn/KSF-PILC. A incorporação do zinco à argila KSF-PILC levou a diminuição da área superficial, do volume total de poros e do volume de microporos em decorrência da deposição de pequenas partículas de óxido de zinco sobre os microporos (32).

A alteração da natureza dos sítios presentes na superfície das argilas foi avaliada através de (DRIFTS) de piridina adsorvida. Foram observadas bandas nos comprimentos de onda 1545 cm^{-1}, 1450 cm^{-1} e 1490 cm^{-1}, atribuídas a interação da molécula piridina com sítios de Brønsted, com sítios de Lewis e a ambos os sítios ácidos, respectivamente (32, 33). Avaliando-se as bandas referentes aos sítios de Lewis e Brønsted nas argilas, obteve-se as razões entre a quantidade destes sítios (Tabela 3).

	KSF	KSF - PILC	Zn/KSF - PILC
Brønsted /Lewis	3,5	0,9	0,2

Tabela 3. Razões Brønsted/Lewis das argilas estudadas.

O número de sítios de Brønsted em relação aos de Lewis decresce na seguinte ordem: KSF > KSF-PILC > Zn/KSF- PILC. O maior número de sítios ácidos de Brønsted presente na argila KSF é associado a maior presença superficial de espécies sulfônicas e íons de alumínio estruturais tetracoordenados (SiOHAl). Após os processos de pilarização e incorporação do zinco, há uma diminuição no SAR e no teor de enxofre total dos catalisadores (Tabela 1). Estes processos levam a lixiviação dos compostos sulfônicos e a formação de espécies de alumínio fora da estrutura com natureza de acidez de Lewis.

Avaliação Catalítica

Na avaliação catalítica foram analisados os produtos da transformação do n-hexano e do 2-metiltiofeno. Os testes catalíticos ocorreram em condições de baixa conversão, a temperatura de 450 °C, pressão atmosférica e WHSV de 0,83 s^{-1}.

Transformação do n-hexano

Com relação a conversão do n-hexano, os principais compostos formados foram: produtos de craqueamento (C1 a C5), de isomerização (iC6) e formação de pesados (oligômeros). Para todas as argilas, os principais produtos foram provenientes de reações de isomerização (>86%) (Tabela 4).

	KSF	KSF-PILC	Zn/KSF-PILC
Craqueamento	8	6	7
Isomerização	90	92	92
Oligomerização	2	2	1

Tabela 4. Seletividade de produtos na conversão do n- hexano.

Observa-se que após o processo de pilarização houve um aumento na seletividade para os isômeros formados, atribuído a redução dos sítios ácidos de Brønsted após a fixação dos pilares de alumina na região interlamelar das argilas KSF-PILC e Zn/KSF-PILC. Assim como na pilarização, a introdução das espécies de zinco também favoreceu aos produtos de isomerização em decorrência da diminuição de sítios ácidos de Brønsted na superfície das argilas.

A seletividade às reações de transferência de hidrogênio, provenientes da transformação do n-hexano, pode ser analisada a partir do índice de transferência de

hidrogênio (I_{HT}). Esse índice foi calculado através da relação entre compostos parafínicos e compostos olefínicos formados (I_{HT} = Sparafinas/Solefinas) Os valores de I_{HT} seguiram a ordem de: I_{HT} (KSF) > I_{HT} (KSF-PILC) > I_{HT} (Zn/KSF-PILC). O hidrogênio proveniente das reações de transferência de hidrogênio é necessário para a saturação e, consequente, abertura do anel dos compostos tiofênicos. Logo, quanto maior o I_{HT} maior será a disponibilidade de hidrogênio no meio (derivado da transformação do n- hexano) disponível para saturar a molécula sulfurada. Santos et al. (2019) ao estudarem a conversão do tiofeno à H_2S sobre Zn/Beta, observaram que o hidrogênio, proveniente da conversão do n-hexano, satura o anel tiofênico levando a um aumento na seletividade para formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S).

Transformação do 2-metiltiofeno

Os produtos obtidos da conversão do 2-metiltiofeno foram: H_2S e 2-propanotiol (provenientes da reação de craqueamento), tiofeno (proveniente da reação de desalquilação), 3-metiltiofeno (reação de isomerização), 2,4-dimetiltiofeno e 2-etil-3,5-dimetiltiofeno (provenientes da reação de alquilação) e benzotiofeno e oligômeros (a partir de reações de condensação). Entretanto, os produtos majoritários da transformação do 2-metiltiofeno foram o H_2S e 2-propanotiol, sendo, para a argila KSF o H_2S e para a KSF-PILC e Zn/KSF-PILC o 2-propanotiol. Observou-se que a adição do zinco favoreceu a formação do 2- propanotiol tanto na argila KSF quanto na argila KSF pilarizada (KSF-PILC) (Figura 2).

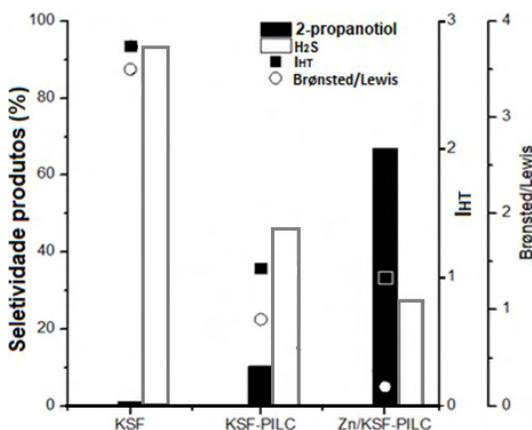



Figura 2. Seletividade para formação de H_2S e 2- propanotiol associadas a valores de I_{HT}.

A incorporação de zinco e a pilarização das argilas favoreceu a formação de 2-propanotiol, em detrimento da formação de H_2S. A argila mais seletiva para a formação do 2-propanotiol foi a Zn/KSF-PILC. A formação de sítios ácidos de Lewis na superfície desse material, seja via introdução de zinco ou pela incorporação de pilares de alumina,

promoveu um aumento da formação da mercaptana (2-propanotiol). A acidez de Lewis nos sólidos estudados pode ser atribuída a formação de espécies óxidas de zinco e alumínio no processo de impregnação e de pilarização das argilas. Shan et al. (2002) ao estudar os mecanismos de craqueamento dos compostos tiofênicos na zeólita USY, utilizando o Zn/Al_2O_3 (10% p/p) como aditivo, observaram que o catalisador Zn/Al_2O_3 promovia a formação de sítios ácidos de Lewis (ZnO), que adsorviam os compostos tiofênicos.

No processo de pilarização, geralmente, admite-se que os pilares óxidos formados sejam a maior fonte de acidez de Lewis. Pergher e Sprung (2005) concluíram que o aumento do teor de alumínio nas argilas, após a introdução dos pilares, promove uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis disponíveis na superfície dos materiais. Segundo Oliveira (2020), os sítios de Lewis estão associados, principalmente, com os pilares óxidos formados, enquanto os sítios ácidos de Brønsted estão disponíveis, majoritariamente, nas lamelas da argila.

A saturação e consequente abertura do anel do 2- metiltiofeno para formação de espécies mais reativas e fáceis de serem separadas, como o H_2S e 2-propanotiol, requer o hidrogênio disponibilizado pelas reações secundárias de transferência de hidrogênio (proveniente da conversão do n-hexano). Na Figura 2, observa-se uma relação direta entre a formação do H_2S, do 2-propanotiol e a seletividade para transferência de hidrogênio (I_{HT}) das argilas. Nota-se que os materiais com maior I_{HT} e maior acidez de Brønsted levam a maior formação de H_2S, enquanto os sólidos com menor acidez de Brønsted e menor I_{HT} favorecem a produção de 2-propanotiol. Essas observações corroboram com o trabalho de Potapenko et al. (2012), que estudaram a transformação do 2- metiltiofeno em uma carga de undecano. Os autores observaram que o aumento da seletividade para reações de transferência de hidrogênio em vários catalisadores (REY, H-ZMS5, $MgAl_2O_3$, Zn-ZSM5 e ZnHREY) promoveu uma maior conversão do 2-metiltiofeno em H_2S. Foi observado que os compostos tiofênicos sofrem transformações sucessivas do anel, via transferência de hidrogênio, em seus hidroderivados, que são então craqueados a H_2S.

Através da análise dos produtos de reação obtidos em todas as argilas estudadas, pode-se inferir que o mecanismo proposto por Shan et al. (2002) e Chica, Strohmaier e Iglesia (2005) é o mais adequado para explicar a formação de H_2S e de 2-propanotiol nas condições reacionais estudadas (Figura 3).

Figura 3. Mecanismo para a formação do H_2S e 2- propanotiol.

A molécula de 2-metiltiofeno, adsorvida em um sítio ácido, sofre um ataque eletrofílico nas posições α e β para formar um íon carbênio. Dessa forma, o anel tiofênico é aberto formando espécies de mercaptanas com duas ligações duplas. Após a etapa de isomerização do íon carbênio e a subsequente redução através da transferência de hidrogênio, a ligação C-S restante da mercaptana, na posição β, é quebrada e H_2S e hidrocarbonetos alifáticos saturados são produzidos. Com isto, a formação de mercaptanas e H_2S será limitada pela disponibilidade de hidrogênio oriunda das reações de transferência de hidrogênio. Quanto mais seletiva a argila for para transferência de hidrogênio, maior a formação de H_2S e menor a formação de mercaptanas, como o 2-propanotiol.

CONCLUSÕES

A pilarização, a partir de polihidroxicátions de alumínio, e a incorporação de zinco alteraram as propriedades superficiais da argila KSF. Modificações na atividade catalítica, acidez superficial e capacidade adsortiva foram determinantes para a conversão do 2-metiltiofeno em espécies alifáticas mais reativas (H_2S e 2-propanotiol). Dessa forma, esses materiais apresentam potencial para serem utilizados como catalisadores em processos de dessulfurização, via craqueamento catalítico, nas condições reacionais abordadas neste estudo. A introdução das espécies de zinco e dos pilares óxidos de alumínio levaram ao aumento do número de sítios ácidos de Lewis em detrimento da quantidade de sítios de Brønsted, influenciando na seletividade para as reações de transferência de hidrogênio. Observou-se que a formação de H_2S e 2-propanotiol é controlada pela disponibilidade de hidrogênio no meio, proveniente das transformações do n-hexano. O melhor catalisador

para a formação de H_2S foi a argila KSF devido a esta apresentar uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted (favorecendo a transferência de hidrogênio). A Zn/KSF-PILC foi o material que mais favoreceu a produção de 2-propanotiol devido a menor disponibilidade de hidrogênio no meio reacional.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, UFBA, UNIFACS, ao IBTR - Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação e aos laboratórios CATAM (UFBA/UNIFACS), LABPEMOL (UFRN), CPQMAE - CCET(UFSCar).

REFERÊNCIAS

1. Q. Jia *et al.*, *Mol. Catal.*, **2019**, *468*, 100-108.

2. D. Julião *et al.*, *Fuel*, **2019**, *241*, 616-624.

3. S. Zhao; C. Ge; Z. Yan; J. Zhang; S. Ren; H. Liang, *Mater. Chem. Phys.*, **2019**, *229*, 294-302.

4. Y. Liu; H. Wang; J. Zhao; Y. Liu; C. Liu; *J. Energy Chem.*, **2018**, *29*, 8-16.

5. M. L. Oliveira, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, **2020**.

6. X. Saintigny; R. A. Van Santen; S. Cl, *J. Catal.*, **1999**, *118*, 107-118.

7. H. H. Shan; C. Y. Li; C. H. Yang; H. Zhao; B. Y. Zhao; J. F. Zhang, **2002**, *77*, 117-126.

8. R. C. Santos; D. F. Almeida; L. A. M. Pontes; L. Y. Lau, *Mol. Catal.*, **2019**, *470*, 112-119.

9. E. Rafiee; S. Sahraei; G. Reza, *Pet. Sci.*, **2016**, *13*, 760-769.

10. E. Rafiee; S. Rezaei, **2015**, *000*, 1-7.

11. A. Li, H. Song; H. Meng; Y. Lu; C. Li, *Chem. Eng. J.*, **2020**, *380*, 1-10.

12. E. Teixeira-neto; A. Teixeira-neto, *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 809-817.

13. A. Gil; M. A. Vicente, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2019**, *21*, 56-63.

14. F. Boudissa *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *15*, 356-366.

15. P. Šuhaj; J. Haydary, J. Husár, P. Steltenpohl, ; I. Šupa, *Waste Manag.*, **2019**, *85*, 1-10.

16. V. R. Madduluri *et al.*, *Heliyon*, 2019, *5*, 1-26.

17. M. L. De Oliveira *et al.*, *Mol. Catal.*, **2020**, *493*, 111085.

18. Z. Ding; J. T. Kloprogge; R. L. Frost, *J. Porous Mater.*, **2001**, *8*, 273-293.

19. M. E. Gyftopoulou; M. Millan; A. V Bridgwater, **2005**, *282*, 205-214.

20. F. Bertella; S. B. C. Pergher, *Materials (Basel).*, **2017**, *4*, 1-12.

21. F. J. Luna, *Quim. Nova*, **1999**, *22*, 104-109.

22. M. Yuan; Y. Su; W. Deng; H. Zhou, *Chem. Eng. J.*, **2019**, *375*, 1-10.

23. Y. Aponte; H. De Lasa, *"Applied Catal. B, Environ.*, **2016**, *189*, 160-171.

24. O. V. Potapenko; V. P. Doronin; T. P. Sorokina; V. P. Talsi; V. A. Likholobov, *"Applied Catal. B, Environ.*, **2012**, *117-118*, 177-184.

25. Y. Liu; F. Wu, *Res. J. Chem. Evironment*, **2009**, *13*, 5-11.

26. A. Parodia, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2016**.

27. S. P. Samudrala; S. K;asa; S. Bhattacharya, *Sci. Rep.*, **2018**, 1-12.

28. J. A. Colín, J. A. D. L. Reyes; A. Va, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, *240*, 48-62.

29. A. C. Pinto; C. H. De Oliveira; N. M. Ribeiro, **2008**, *31*, 562-568.

30. M. C. P. Machado *et al.*, *Cerâmica*, **2018**, *64*, 207- 213.

31. G. Marchetti; K. Sapag, R. Faccio; J. Bussi, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 4742-4750.

32. F. C. F. Marcos; J. M. Assaf; E. M. Assaf, *Catal. Today*, **2016**, *289*, 173-180.

33. C. R. Reddy; Y. S. Bha;, G. Nagendrappa, ; B. S. J. Prakash, *Catal. Today*, **2009**, *141*, 157-160.

34. L. Zatta; L. P. Ramos; F. Wypych, **2012**, *504*, 497- 504.

35. S. Berenice; C. Pergher, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 777-782.

36. A. Chic; K. G. Strohmaier; E. Iglesia, *Appl. Catal. B Environ.*, **2005**, *60*, 223-232.

CAPÍTULO 5

INTRODUÇÃO A QUÍMICA DOS COMPOSTOS POR COORDENAÇÃO

Data de aceite: 01/09/2022

Emanoel Jorge Silva Gomes
Graduado em Licenciatura em Química pela Universidade Cruzeiro do Sul
Especialista em Metodologia do Ensino da Matemática pela Faculdade São Marcos, São Luís - MA

Silvia Cristianne Nava Lopes
Docente da Universidade Federal do Maranhão
Discente do Curso Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão

RESUMO: O presente estudo propôs um debate sobre conceitos fundamentais e classificações dos compostos complexos. Sendo assim, este capítulo apresenta uma breve abordagem acerca da importância da ligação coordenada como referência facilitadora para o ensino da Química Inorgânica sob a ótica de Lewis no contexto de doador e receptor de pares eletrônicos.
PALAVRAS-CHAVE: Ensino da Química, Eletroquímica, Compostos Complexos.

ABSTRACT: This study proposed a debate on fundamental concepts and classifications of complex compounds. Thus, this chapter presents a brief approach about the importance of coordinated bonding as a facilitating reference for the teaching of Inorganic Chemistry from Lewis's perspective in the context of donor and recipient of electronic pairs.
KEYWORDS: Teaching Chemistry, Electrochemistry, Complex Compounds

1 | INTRODUÇÃO

Os compostos de coordenação consistem em um átomo central, rodeado de moléculas neutras ou íons, denominados ligantes, que têm a propriedade de doar elétrons ao átomo central. O átomo central corresponde a um metal ou íon metálico. Na maioria dos casos, representa um íon metálico de transição (ATKINS e JONES, 2006).

Em outras palavras, usa-se o termo composto de coordenação para designar um complexo neutro ou um composto iônico em que, no mínimo, um dos íons é um complexo (ATKINS e JONES, 2006).

De acordo com Dall'oglio e Hoehne (2013), esses compostos são encontrados em muitos processos de conversão das ligações químicas de moléculas ricas em energia, que são utilizadas em processos vitais, como na respiração, em que a maior responsável pela troca de gás carbônico (CO_2) pelo oxigênio (O_2) no organismo é a hemoglobina, um complexo que contém o ferro (Fe^{2+}) como elemento central e, na fotossíntese, que é realizada pela clorofila um complexo em que o elemento central é o magnésio (Mg^{2+}).

O principal objetivo do presente estudo é apresentar os conceitos fundamentais, a Teoria de Werner e nomenclatura dos compostos de

coordenação, visando demostrar a importância destes compostos para a compreensão da química inorgânica.

Justifica-se a realização do presente estudo, pela necessidade da adoção do Ensino Híbrido, durante o período de suspensão das aulas presenciais nas Instituições de Ensino Superior (IES) públicas e privadas, decretada pelo Estado, incluindo a Universidade Federal do Maranhão (UFMA), modo a promover o distanciamento social no claro intuito de proteger a saúde da população no período de enfrentamento da pandemia da Covid-19. Esta temática despertou nosso interesse, devido a relação destes compostos com o processo bioquímico da respiração celular, o que representa uma das nossas linhas de pesquisa: agregar ciência e tecnologia com a área da saúde.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo consiste na realização de uma pesquisa bibliográfica exploratória em livros, artigos científicos, teses, dissertações e documentos, com conteúdo atualizado sobre a temática abordada, qual seja: "Introdução a Química dos Compostos por Coordenação".

Para Gil (2002), a pesquisa bibliográfica acontece quando um pesquisador utiliza documentos objetivando extrair dele informações, investigando, examinando, usando técnicas apropriadas para seu manuseio e análise; segue etapas e procedimentos; organiza informações a serem categorizadas e posteriormente analisadas; por fim, elabora sínteses analíticas sobre a temática.

Para o desenvolvimento deste estudo, foram percorridas as seguintes etapas descritas por Gil (2002), quais sejam: formulação do tema, localização dos estudos, coleta, análise e interpretação dos dados. Em seguida, realizou-se o aprimoramento e atualização da pesquisa.

No que concerne à localização dos estudos, esta foi realizada mediante busca eletrônica de livros, teses, dissertações e artigos científicos nas bases de dados do SCIELO (Scientific Electronic Library On Line), BVS (Biblioteca Virtual de Saúde) e Google Acadêmico. A coleta de dados foi realizada no período de 17 a 22 de março de 2020. Foram utilizadas as seguintes palavras-chaves: Complexos, Compostos de Coordenação e Isômero.

Os critérios de inclusão foram: aqueles que tivessem como assunto principal a temática "Compostos de Coordenação", que estivessem disponíveis com texto completo em português e/ou inglês, totalizando 6 documentos.

No que concerne à análise dos dados, foi realizada uma análise crítica dos estudos selecionados, observados os aspectos metodológicos e a familiaridade entre os resultados. Na última etapa da pesquisa, foi elaborado o resumo das evidências disponíveis, com a produção dos resultados.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos de coordenação são moléculas formadas por um ou vários Ácidos de Lewis, que fazem ligação com uma ou várias Bases de Lewis. Os Ácidos de Lewis são espécies químicas que, ao formarem ligação, funcionam como receptoras de par de elétrons. Já as Bases de Lewis, atuam como doadoras de par de elétrons durante a ligação (COELHO, 2015).

Lee (199) destaca que a primeira teoria sobre os compostos por coordenação foi publicada em 1893, por Alfred Werner, que a partir de então forneceu as bases para toda a química moderna. Antes da teoria proposta por Werner, os compostos de coordenação eram considerados um verdadeiro mistério e um grande desafio para os químicos, uma vez que eles não conseguiam entender de que forma um sal estável como o cloreto de cobalto ($CoCl_3$) poderia reagir com a amônia (NH_3) em diferentes relações estequiométricas, originando novos compostos e com colorações diferentes.

Tais compostos por se mostrarem, para a época, bastante inusitados e difíceis de entender e explicar, acabaram recebendo do próprio Werner, o sugestivo nome de complexos (LEE, 1999).

Para Ferreira, Toma e Massabni (1984), Alfred Werner foi capaz de explicar as principais características das estruturas geométricas dos compostos de coordenação e concluiu que nestes compostos, o metal apresenta dois tipos de valência.

a) Valência Primária: consiste no número de carga do íon complexo, hoje denominado estado de oxidação.

b) Valência Secundária: corresponde ao número de ligantes coordenados ao metal, hoje denominado de Número de Coordenação (NC).

Além disso, Werner demonstrou que todos os elementos tendem a satisfazer tanto às valências primárias quanto às secundárias e que as valências secundárias estão dirigidas para posições fixas no espaço. Esta última constitui a base da estereoquímica dos complexos metálicos (FERREIRA, TOMA e MASSABNI,1984).

Werner combinou a interpretação de isomerismo óptico e geométrico com padrões de reações e com dados de condutividade elétrica. Nesse sentido, a partir da Teoria de Werner, foi possível deduzir as geometrias de vários compostos, o que se configurou como a sua maior contribuição para o esclarecimento da natureza dos compostos de coordenação (FERREIRA, TOMA e MASSABNI,1984).

Dall'oglio e Hoehne (2013), destacam que os primeiros compostos de coordenação foram obtidos pela reação de sais metálicos com amônia (NH_3). Porém, logo se verifico que muitas outras espécies químicas podiam ser usadas em síntese de compostos dessa natureza. Assim, foram preparados muitos complexos, a partir do cianeto (CN^-), dióxido de nitrogênio (NO_2^-), tiocianato (NCS^-) e cloro (Cl^-), com sais de cobalto (Co^{3+}), cromo (Cr^{3+}), e platina (Pt^{4+}).

Vale ressaltar que as cores marcantes de muitos compostos de coordenação dos metais de transição “d” e “f” (ver Tabela Periódica), as quais são consequências das suas estruturas eletrônicas, ainda representavam um mistério para Werner. Esta característica só foi elucidada quando as estruturas eletrônicas passaram a ser descritas em termos de orbitais, no período de 1930-1960. Contudo, a partir da Teoria de Werner, foi possível verificar que um grande número de moléculas e íons podem se comportar como ligantes e um grande número de íons formam complexos (DALL’OGLIO e HOEHNE, 2013).

Nesse seguimento, nos compostos de coordenação, temos um átomo central de metal ou íon metálico, atuando como Ácido de Lewis, rodeado por íons ou moléculas, chamados de ligantes, que representam as Bases de Lewis (COELHO, 2015).

O termo ligante vem da palavra latina “*ligare”*, que significa ligar. Os ligantes, podem ser aniônicos, moleculares (neutros) ou catiônicos. O pré-requisito básico para ser “ligante” é ter pares de elétrons sobrando, para ser doado ao elemento central (COELHO, 2015).

Em outras palavras, pode-se afirmar que, para que um ligante possa participar de um complexo, é fundamental que o mesmo contenha pares eletrônicos disponíveis para carga do complexo poder efetuar ligações covalentes.

Para Shriver et. al (2008), os compostos de coordenação recebem a denominação de complexo, dependendo das espécies coordenadas serem neutras ou iônicas. Suas propriedades físicas e químicas variam bastante, senão vejamos:

a) Quando em solução, alguns se dissociam em suas espécies constituintes, outras permanecem com seus ligantes, unidos a espécie central;

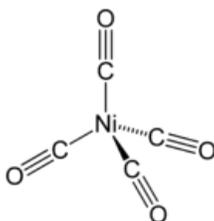
b) Na forma pura, alguns são estáveis apenas a baixas temperaturas, outros mantêm suas identidades mesmo a altas temperaturas, podendo serem volatilizados;

c) Os que têm elementos de transição como átomo central, algumas vezes são paramagnéticos, enquanto aqueles que têm elementos representativos como átomo central são diamagnéticos.

d) Da mesma forma, os compostos de metais de transição em geral são coloridos e os elementos representativos são brancos.

Exemplo de complexo neutro:

Níquel Tetracarbonilo

$Ni(CO)_4$

O níquel carbonilo é composto de um átomo central de níquel cercado por quatro ligantes carbonilos (monóxido de carbono) em um arranjo tetraédrico. Os ligantes monóxido de carbono (CO), nos quais o carbono (C) e o oxigênio (O_2) estão conectados por ligações triplas (frequentemente descritos como ligações duplas), são covalentemente ligados ao átomo de níquel (Ni), via terminações de carbono.

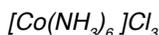
Segundo Shriver et. al (2008), os complexos, que também podem ser denominados de íon complexo, são caracterizados por as espécies coordenadas apresentarem carga.

Exemplo de Complexo Iônico:

Cloreto de Hexaminocobalto

$$[Co(NH3)_6]^{3+}$$

O Cloreto de Hexaminocobalto também pode ser escrito como:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3$$

Analisando o exemplo de complexo iônico acima, as espécies dentro do colchete constituem a esfera de coordenação e as que estão fora compõem a esfera externa.

Também é possível observar que a valência primária ou estado de oxidação do cobalto (Co) é 3+. Os três íons cloreto saturam as 3 valências primárias do cobalto, os íons que neutralizam a carga do íon metálico utilizam a valência primária. A valência secundária ou NC consiste no número de átomos ou moléculas diretamente ligados ao átomo metálico. Neste caso o cobalto está rodeado por 6 amônias, de maneira que os íons cloreto não podem ser acomodados como grupos ligantes, portanto ficam mais afastados do íon metálico e menos unidos a ele.

3.1 Os Ligantes e Átomo(s) Doador(es)

Os ligantes monodentados ligam-se através de apenas um átomo doador, consequentemente, eles ocupam somente um sítio de coordenação. Com referência aos ligantes polidentados (multidentados ou agentes quelantes), estes ligam-se através de mais de um átomo doador por ligante. Nesse seguimento, os complexos mais estáveis são formados com agentes quelantes, do que com o número equivalente de ligantes monodentados (FERREIRA, TOMA e MASSABNI,1984).

Segundo Ferreira, Toma e Massabni (1984), tipos de ligantes que apresentam mais de um átomo com elétrons disponíveis para formar ligações coordenadas são denominados:

a) Bidentado - dois átomos doadores por ligante;

b) Tridentado - três átomos doadores por ligante;

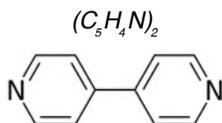
c) Tetradentado - quatro átomos doadores por ligante;

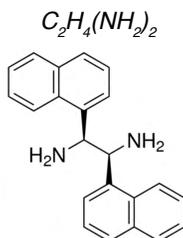
d) Pentadentado - cinco átomos doadores por ligante;

e) Hexadentado – seis átomos doadores por ligante;

Exemplos de Ligante Quelato:

I - Bipiridina

$(C_5H_4N)_2$

II - Ácido Etilenodiamina

$C_2H_4(NH_2)_2$

3.2 Outros Termos Usados na Química dos Compostos de Coordenação

De acordo com Coelho (2015), segue abaixo, algumas definições de termos usados na química dos compostos de coordenação, senão vejamos:

3.2.1 Coordenação de um Ligante

Quando um ligante se liga à espécie central, usamos a seguinte expressão: "O ligante coordenou-se à espécie central" (COELHO, 2015).

3.2.2 Átomo Doador

Para Coelho (2015), um átomo doador se refere ao átomo pertencente a uma molécula ou íon composto que doa um par de elétrons. Exemplos:

Na amônia (NH_3), o átomo doador é o nitrogênio (N).

Na água H_2O, o átomo doador é o oxigênio (O_2).

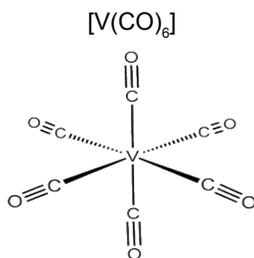
No cianeto (CN^-), tanto o carbono (C), quanto o nitrogênio (N) podem ser o átomo doador, pois possuem um par de elétrons livres para serem doados ao metal.

3.2.3 Complexo e Íon Complexo

Consiste no conjunto formado pela espécie central e os ligantes, podendo ser uma molécula neutra, um cátion ou um ânion (COELHO, 2015).

Exemplo:

Hexacarbonil de Vanádio

$[V(CO)_6]$

3.2.4 *Contra-Íon*

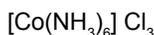
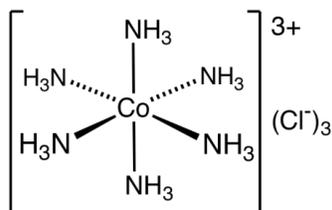
Consiste num cátion ou ânion usado para possibilitar a neutralização de um íon complexo formando um sal (COELHO, 2015).

Exemplo:

Cloreto de Hexamminecobalto

$[Co(NH_3)_6]\ Cl_3$

Cloreto de Hexamminecobalto

$[Co(NH_3)_6]^{3+}\ (Cl^-)_3$

, onde o Cl^- é o contra-íon

3.2.5 *Carga do Íon Complexo*

De acordo com Coelho (2015), a carga do íon complexo representa o resultado da soma das cargas negativas e positivas oriunda dos ligantes e da espécie central.

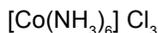
Exemplo: Cloreto de Hexamminecobalto (descrito acima)

Neste complexo é “3+”, pois a amônia ($NH_{3)}$ tem carga neutra e, portanto a carga do íon complexo fica igual à da espécie central C^{3+}.

3.3 Escrevendo a Fórmula Molecular dos Compostos de Coordenação

Ferreira, Toma e Massabni (1984) afirmam que a fórmula do íon complexo deve ser escrita entre colchetes e os ligantes, quando são íons compostos e moléculas, são escritas entre parênteses:

Exemplo:

$[Co(NH_3)_6] Cl_3$

Na fórmula acima, o cobalto (Co) representa o elemento central (metal de transição). A amônia (NH_3), representa o ligante e o cloro (Cl) representa o contra-íon. O número “6”, representa o Número de Coordenação (NC). Neste caso concreto, trata-se de um complexo hexadentado (FERREIRA, TOMA e MASSABNI, 1984).

3.3.1 Principais Regras

Ferreira, Toma e Massabni (1984) afirmam que antes da proposição das regras de nomenclatura, em português, para os compostos de coordenação, deve-se estabelecer a formulação correta de tais compostos. Estes compostos representam aqueles que envolvem um elemento central, cercado por ligantes, constituindo a esfera de coordenação.

De acordo com os autores, as fórmulas dos compostos de coordenação constituem o meio mais simples de se designar a composição dos complexos. Tais fórmulas também são frequentemente empregadas para mostrar detalhes estruturais ou aspectos de interesse comparativo, devendo ser escrita da maneira mais conveniente possível. Nos casos gerais, Ferreira, Toma e Massabni (1984) destacam as seguintes recomendações:

a) Para os sais, dê nome primeiramente ao ânion antes do cátion precedido da preposição “de”. Exemplo em $[Co(NH_3) 5Cl] Cl_2$, damos nome ao Cl^- antes do $[Co(NH_3) 5Cl]^{2+}$.

b) Dentro do íon complexo, os ligantes recebem os nomes (em ordem alfabética) antes do metal.

Exemplo: o $[Co(NH_3) 5Cl]^{2+}$ é pentaaminoclorocobalto (II).

Observe que a parte penta é uma indicação do número de grupos NH_3 e consequentemente não é considerada na ordem alfabética dos ligantes.

c) Os ligantes aniônicos terminam em “o” e os ligantes neutros são simplesmente o nome da molécula. Exceções: água (H_2O) e amônia (NH_3).

d) Prefixos gregos são usados para indicar o número de ligantes (di-, tri-, tetra-, penta- e hexa-). Exceção: se o nome do ligante já tiver um prefixo grego. Coloque então o nome do ligante entre parênteses e use bis-, tris-, tetrakis-, pentakis- e hexakis.

Exemplo: $[Co(en)_3] Cl_3$ é o cloreto de tris(etilenodiamino) cobalto (III).

e) Se o complexo é um ânion, o nome termina em ato.

f) O estado de oxidação do metal é dado em números romanos entre parênteses no final do nome do complexo

O quadro abaixo, apresenta a fórmula e os nomes de alguns compostos de coordenação:

Fórmula	Nomes
$[Ag(NH_3)_2]$	Diaminprata(I)
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Hexamincobalto(III)
$[Mn(CO)_6]^{+}$	Hexacarbonilmanganês(I)
$[Ni(CO)_4]$	Tetracarbonilniquel(0)
$[Mn(CO)_5]^{-}$	Pentacarbonilmanganato(-I)
$[Fe(SCN)_6]^{3-}$	Hexatiocianatoferrato(III)
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{+2}$	*cis*-diaminadicloroplatina(II)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Cloreto de hexaminocobalto
$K_2[PtCl_6]$	Hexacloroplatinato(IV) de potássio

3.4 Número de Coordenação de um Complexo (NC)

O número de pontos aos quais o ligante se liga ao metal é denominado de número de coordenação. Em outras palavras, o NC corresponde ao número de átomos ligados ao elemento central.

Vale ressaltar que três fatores determinam o número de coordenação de um complexo:

a) O tamanho do átomo central, em geral, raios grandes, possuem NC mais altos;

b) Há interações estérias;

c) Ligantes mais volumosos frequentemente resultam em NC baixos, especialmente s e os ligantes também são carregados, neste caso, entram em cena interações eletrostáticas desfavoráveis.

d) NC altos são mais comuns para elementos situados nos grupos à esquerda do bloco “d”, onde átomos possuem raios maiores.

e) NC mais baixos são encontrados para elementos situados à direita do bloco “d”, particularmente, se os íons são ricos em elétrons “d” (ácidos moles).

f) Tendência de ligação entre duro-duro, mole-mole.

A tabela abaixo mostra alguns compostos de coordenação, o íon complexo e o número de coordenação:

Composto de coordenação	Íon complexo	Número de coordenação
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)4Cl_2]^{2+}$	6
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4
$[Ag(NH_3)_2]NO_3$	$[Ag(NH_3)_2]^{+}$	2
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	6

4 I CONCLUSÃO

Podem-se definir compostos de coordenação ou complexo como sendo um composto formado por um átomo ou um íon central, ao qual estão ligadas moléculas neutras ou íons, em número igual ou superior ao estado de oxidação mais alto do metal, em que os ligantes são aqueles representados dentro dos colchetes, junto com o metal.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman, 3 ed, 2006.

COELHO, A.L. **Química inorgânica II**. 1 ed. Fortaleza: Ed. UECE, 2015.

DALL'OGLIO, C.; HOEHNE, L. **Compostos de coordenação e a química inorgânica**. Rev. Destaques Acadêmicos, v. 5, n. 4, 2013. Disponível em: < http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/view/326>. Acesso em: 18 mar. 2020.

FERREIRA, A.M.C.; TOMA, H.E.; MASSABNI, A. **Nomenclatura de compostos de coordenação: uma proposta simplificada**. Ed. Química Nova, 1984.

GIL, A.C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 5 ed. São Paulo: Atlas, 2010.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5 Ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, M.T. ARMSTRONG, F.A. **Química inorgânica**. 4 ed. São Paulo: Bookman, 2008.

CAPÍTULO 6

SÍNTESE DE FILME FINO DE CeO_2 SUPORTADO EM CERÂMICA POROSA DE TiO_2 A PARTIR DA TÉCNICA DE RÉPLICA

Data de aceite: 01/09/2022
Data de submissão: 13/08/2022

Daniel Coelho do Amaral
Universidade Federal de Itajubá
Itabira/Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/7470560977695127

Alley Michael da Silva Procópio
Universidade Federal de Itajubá
Itabira/Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/4492313554425263

Isabela Cristina Fernandes Vaz
Universidade Federal de Itajubá
Itabira/Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/0317653706770363

Ana Cristina Tolentino Cabral
Centro Universitário Funcesi
Itabira/Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/9804785785950382

Márcio Roberto de Freitas
Universidade Federal de Itajubá
Itabira/Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/3432082192375254

Mercês Coelho da Silva
Universidade Federal de Itajubá
Itabira/Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/8411643483611882

Francisco Moura Filho
Universidade Federal de Itajubá
Itabira/Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/9330470036613511

RESUMO: O trabalho demonstra um método simples para a produção de cerâmica porosa de TiO_2 (CPT) revestida com CeO_2 na forma de filme fino. A técnica de réplica utilizou esponja de poliuretano 30 PPI e suspensão cerâmica de TiO_2. A técnica de *Dip Coating* foi utilizada para revestir a superfície da CPT na forma de filme fino de CeO_2 (FFC) e a síntese da resina polimérica de cério foi obtida pelo método dos precursores poliméricos. A análise térmica indicou um material termoestável a partir de 500 °C. Análises por difração de raios X dos pós de CeO_2 calcinados entre 600 a 900 °C por 120 minutos apresentam-se cristalinas com estrutura cúbica do tipo fluorita. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou o crescimento e a formação de FFC em forma de ilhas e escamas de peixes ao longo de 10 deposições na superfície da CPT.
PALAVRAS-CHAVE: Filme fino, Síntese, Cerâmica porosa, CeO_2, TiO_2.

SYNTHESIS CeO_2 THIN FILM SUPPORTED ON TiO_2 POROUS CERAMIC USING THE REPLICA TECHNIQUE

ABSTRACT: The work demonstrates a simple method for obtaining a TiO_2 porous ceramic (TPC) coated with CeO_2 in the thin film form. Replica technique used a 30 PPI polyurethane sponge and TiO_2 ceramic suspension. Dip coating technique was used coat the surface of the CPT in the form of a CeO_2 thin film (CTF) and cerium polymeric resin synthesis was obtained by polymeric precursors method. Thermal analysis indicated a thermostable material from 500 °C.

X-ray diffraction analyzes of CeO_2 powders calcined between 600 and 900 °C for 120 minutes show crystalline with a fluorite-li e cubic structure. Scanning electron microscopy showed the growth and formation of CTF in the form of islands and fish scales over 10 depositions on the surface of the TPC.
KEYWORS: Thin film, Synthesis, Porous ceramic, Ce $_2$, TiO_2.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas porosas (CPs) ou reticuladas, materiais frágeis e de alta porosidade, são subclasses de cerâmicas avançadas. Elas vêm sendo amplamente estudadas devido a algumas características e propriedades que favorecem em aplicações tecnológicas, como por exemplo, alta porosidade aliada à sua permeabilidade, sendo ideal para uso como suportes catalíticos e sensores de gases (HOU et al., 2013; VOIGT et al., 2013; BETKE et al., 2016; LIANG et al., 2017).

Atualmente, existem inúmeros métodos ou técnicas para obtenção de CPs, sendo os mais empregados: método da fase sacrificial, método *gelcasting* de espumas e método da esponja polimérica ou método de réplica (YANG et al., 2011; EOM et al., 2013; VAKIFAHMETOGLU et al., 2016). Sendo a técnica da réplica, uma das mais citadas por sua simplicidade e versatilidade, patenteada por Schwartzwalder e Somers (1963), que consiste na impregnação de um substrato de estrutura celular bem definida (esponja polimérica), geralmente de poliuretano (PU), em uma suspensão cerâmica de maneira a obter um material com morfologia celular idêntica à do molde precursor original, onde passa por um processo de secagem, pirólise e sinterização a uma determinada temperatura.

As CPs são materiais essenciais para a fabricação de conversores catalíticos, chamados de Catalisadores de Três Vias (CTV) que realizam a purificação dos gases de exaustão, transformando os gases nocivos produzidos durante o processo de combustão em gases menos tóxicos ao meio ambiente (ULRICH et al., 2018). Os CTV são normalmente formados por óxidos refratários com alta área superficial, chamados monólitos de cordierita de magnésio ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$), com estrutura em favo de mel, porosos e geralmente impregnados de metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh). O CeO_2, devido a sua alta capacidade de armazenamento de oxigênio, tem sido amplamente aplicado em reações redox, essa característica tem atraído pesquisas científicas para sua aplicação como suporte catalítico para a realização de reações catalíticas heterogêneas em CTV (BATISTA; DUTRA, 2013; POURKHALIL et al., 2018; LI et al., 2019).

Segundo Oliveira e colaboradores (2011), os compostos de Ce possuem algumas propriedades interessantes, como por exemplo, faixa de potencial redox (+3/+4), alta mobilidade dos íons oxigênio na rede cristalina, alta afinidade pelos elementos oxigênio, nitrogênio e enxofre, e essas propriedades conferem-lhe boa aplicabilidade tecnológica. Estudos relatam que o CeO_2 é utilizado na forma de mistura de óxidos metálicos e como suporte catalítico para potencialização catalítica, e a medição da CAO tem sido utilizada

como parâmetro de ativação e inativação dos catalisadores (BATISTA; DUTRA, 2013; POURKHALIL et al., 2018; DESCORME et al., 2002).

OBJETIVO

Este estudo tem como objetivo reportar uma abordagem inovadora na obtenção de filme fino (*coating*) de CeO_2 suportada em uma matriz cerâmica porosa de TiO_2 por *dip coating*, para futura aplicação em sistema redox de gases em catalisadores automotivos. O método dos precursores poliméricos foi utilizado para a síntese da resina polimérica de cério e a técnica da réplica utilizada para produção dos filtro cerâmicos porosos de TiO_2.

METODOLOGIA

Uma suspensão cerâmica composta de 200 g de TiO_2, 150 mL de água destilada, 4 mL de defloculante (poliacrilato de amônio) e 1 mL de HNO_3(conc) foi colocada em um moinho de bolas, modelo MA500/CF da Marconi, por 24 horas a 600 rpm. Foi utilizada como molde polimérico uma esponja de poliuretano (PU) com abertura de 30 poros por polegada (PPI) (Modelo PRO-314 Azul - ProEspuma®) em forma de cubos. A esponja foi pré-tratada quimicamente, permanecendo imersa em uma solução de HNO_3 1,5 mol L^{-1} por 12 horas, depois lavada com água destilada e seca à temperatura ambiente. Em seguida, a esponja foi imersa e retirada da SCT, sendo retirado o excesso de solução, e tratado termicamente a 80 °C por 30 min e a 110 °C por 60 min, ambos empregando uma taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1}. Após a secagem, a decomposição da esponja e a sinterização da cerâmica porosa de TiO_2 (CPT) foram realizadas usando três temperaturas, 500 °C e 1000 °C por 60 min e 1500 °C por 300 min em diferentes taxas de aquecimento, 0,5 °C min^{-1}, 2 °C min^{-1} e 3 °C min^{-1}, respectivamente. Para obter o filme fino de CeO_2 (FFC), foi utilizada uma resina polimérica de cério (RPC) previamente preparada pelo método dos precursores poliméricos (MPP) com a seguinte razão estequiométrica de acordo com a patente Pechini (1967) 1 mol $Ce(NO_3)_3.6H_2O$: 4 mol de ácido cítrico: 16 mol de etilenoglicol. Uma solução aquosa de ácido cítrico foi adicionada à solução aquosa de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ para o processo de complexação do metal Ce, que permaneceu por 30 min sob agitação a 60 °C. O pH da solução resultante foi ajustado para 6. Para a reação de poliesterificação do Ce, foi adicionado etilenoglicol à solução resultante da complexação do Ce, sob agitação a 50 °C por 12 horas.

O processo de revestimento da CPT com Ce para formar o FFC, foi realizado pela técnica de imersão na resina polimérica de cério (RPC). Em seguida, a CPT foi deixada em repouso sobre o papel toalha por 24 horas para remover o excesso de resina e prevenir o envenenamento dos poros e, posteriormente, sinterizado a 900 °C por 120 min com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}. Este processo de imersão e queima do material foi repetido até a décima vez, para garantir a formação do FFC na superfície do material.

O estudo da decomposição da matéria orgânica e da estabilidade térmica do CeO_2, foi realizada por análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) do pó de CeO_2 pré-calcinado da RPC a 300 °C. O material teste foi submetido a aquecimento de 35 a 980 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} com fluxo de ar sintético de 50 cm^3 min^{-1} em um analisador térmico simultâneo, modelo DTG 60 da Shimadzu. A fim de identificar a evolução de fase e a estrutura cristalina do CeO_2, foi realizada análise de difração de raios X (DRX) do pó de CeO_2 tratado termicamente de 600 a 900 °C. Para as análises foi utilizado um difratômetro, modelo DMax/2500PC da Rigaku, com tubo de cobre (Cu-Kα, λ=1,5406 Å) a 40 kV e 60 mA. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ entre 20° e 80°, modo contínuo em 0,02° 0,12 s^{-1}. Para avaliar e caracterizar a estrutura morfológica da superfície da CPT revestida com CeO_2, foi realizada análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com incidência eletrônica retro-espalhada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA3 da TESCAN, acoplada a um detector de espectroscopia e energia dispersiva de raios X (EDS), modelo 410-M da Bruker.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a finalidade de investigar e estimar a temperatura de calcinação e obter as perdas de massa do material em relação à decomposição do polímero, o pó de CeO_2 desagregado e peneirado após a pré-calcinação a 300 ºC foi submetido à análise termogravimétrica. Os eventos de perda de massa do material são mostrados na Fig. 1 e pela TG/DTA, foram observados dois eventos. O primeiro evento ocorre entre a temperatura ambiente a 200°C, sendo atribuído à saída de moléculas de H_2O (umidade) fracamente ligadas por hidratação e de gases (CO_2 e N_2) adsorvidos na superfície do material (FU et al., 2005), correspondente ao pico endotérmico a 62 °C na curva DTA. O Segundo evento ocorre entre 250 a 450 **°C**, referente à saída de CO_2 proveniente da decomposição da matéria orgânica por reações de oxidação derivados do ácido cítrico e etilenoglicol correspondente ao pico exotérmico a 380 °C na curva DTA (FU et al., 2005). Acima de 500 °C, obteve-se um composto termoestável de CeO_2 devido à perda de massa desprezível nessa região. Nesse contexto, utilizaram-se temperaturas de calcinação acima de 500 °C para obter CeO_2 monofásico como filme fin na superfície do CPT.

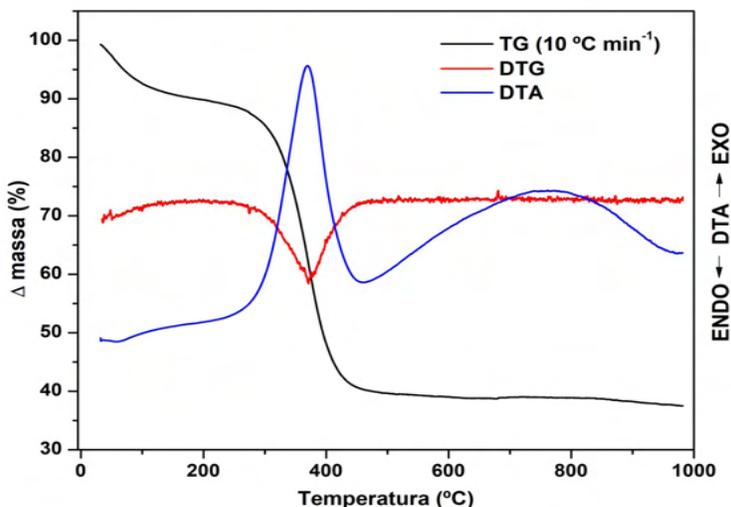



Figura 1 – Análise TG/DTA do pó de CeO_2 pré-calcinado a 300 °C, desagregado e peneirado em uma malha de 270 mesh.

Para identificar e acompanhar a formação da fase cristalina os padrões de DRX do pó de TiO_2 e CeO_2 são apresentados na Fig. 2. O difratograma do pó de TiO_2 apresenta picos bem definidos, cristalino e monofásico, característicos da fase rutilo de estrutura tetragonal, pertencente ao grupo espacial $P4_2/mnm$ (Fig. 2a). Enquanto, o pó da CPT apresentou picos mais estreitos e intensos, que podem ser relacionados a um maior grau de cristalinidade, porém, uma segunda fase Ti_3O_5, de estrutura ortorrômbica, grupo espacial CmCm, relacionado a picos de baixa intensidade após sinterização do material a 1500 ºC foi observado (Fig. 2b) (VALLEJO; OLGUÍN, 2015). O padrão de DRX do pó de CeO_2 pelo MPP revela picos também cristalinos e característicos de uma estrutura cúbica do tipo fluorita, pertencente ao grupo espacial Fm3m e a formação da fase CeO_2 nas temperaturas estudadas (Fig. 2c). Um fator importante observado, foi que a transformação da fase e o aumento da cristalinidade ocorre em função do aumento da temperatura de calcinação do material (CASALI et al., 2014), que corrobora com os resultados TG/DTA, sendo impossível obter a fase CeO_2 abaixo de 500 °C.

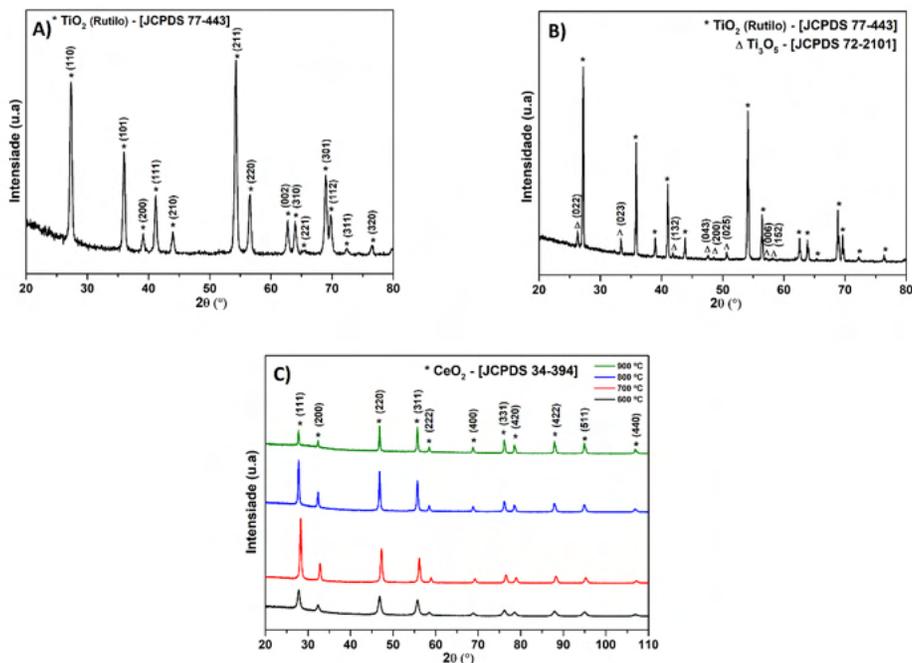



Figura 2 – Padrões de DRX obtidos do pó; a) de TiO_2; b) da CPT peneirada em uma malha de 100 mesh e sinterizada à 1500 °C por 300 minutos; c) de CeO_2 peneirado em uma malha de 270 mesh e calcinado de 600°C a 900°C por 120 minutos.

Baseando nos resultado de TG/DTA e DRX, o processo de imersão, deposição e sinterização a 900 °C foi realizado em 10 camadas para formar o filme fino de CeO_2. O crescimento, formação e identificação do FFC na superfície do material foi analisado por MEV/EDS (Fig. 3). Após 2 deposições (Fig. 3a), o filme fino apresentou formato de ilhas em pontos específicos. A Fig. 3b apresenta o filme fino na forma de escamas grandes na superfície do material após 4 deposições. Enquanto na Fig. 3c, tem-se o revestimento da CPT na forma de FFC em grande parte da superfície do material após 8 deposições. Após 10 deposições (Fig. 3d), o filme fino pode ser visto. De modo geral, com base nas micrografias, foi possível evidenciar o crescimento do revestimento da CPT na forma FFC ao longo das deposições. O espectro de EDS mostrado na Fig. 3e, identifica de forma qualitativa picos referentes aos elementos titânio (Ti), cério (Ce) e oxigênio (O) presentes após 10 deposições do material. Observa-se que os picos associados ao Ti são mais intensos e ao Ce são menos intensos, pois de forma qualitativa o substrato é composto de TiO_2 em maior quantidade e o filme fino é composto de CeO_2 em menor quantidade, resultados que corroboram com as analises TG/DTA e DRX.

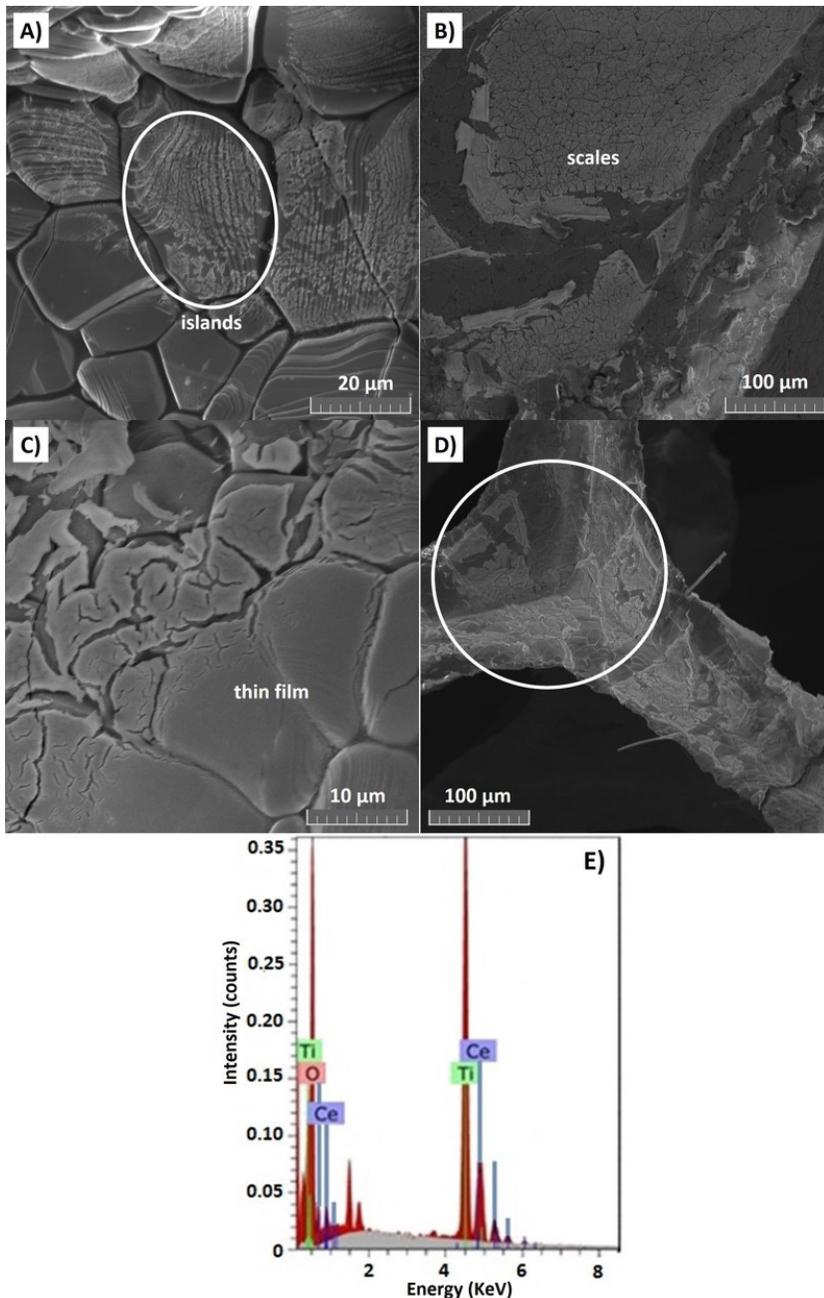



Figura 3 – Micrografias de filmes finos obtidos por MEV das imersas em RPC, calcinadas a 900°C por 120 minutos; (a) 2 deposições; (b) 4 deposições; (c) 8 deposições; (d) 10 deposições; (e) Espectro de EDS após 10 deposições.

CONCLUSÃO/CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, uma cerâmica porosa de TiO_2 revestida com CeO_2 na forma de film fino foi obtida através da técnica de réplica, um método simples e prático. O método dos precursores poliméricos foi utilizado para a síntese do filme fino de CeO_2 cristalino a partir de 600 °C, obtendo a fase CeO_2 de estrutura cúbica do tipo fluorita, conforme os resultados de TG/DTA e DRX. Através da análise morfológica via MEV/EDS foi possível identifica , evidenciar e acompanhar o crescimento e a formação do filme fino de CeO_2 na superfície cerâmica de TiO_2 pela técnica de *dip coating* até 10 deposições.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS

BATISTA, C. H.; DUTRA, A. J. B. **Caracterização de catalisadores automotivos novos e usados visando à reciclagem dos metais.** Revista Matéria 18 (4) (2013) 1451-1458.

BETKE, U.; LIEB, A.; SCHEFFLER, F.; SCHEFFLER, M. **Manufacturing of reticulated open cellular aluminum nitride ceramic foams from aqueous AIN suspensions.** Advanced Engineering Materials 19 (3) (2016) 660-668.

CASALI, G. P.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. **Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio.** Cerâmica 60 (2014) 371-378.

DESCORME, C.; TAHA, R.; MOUADDIB-MORAL, N.; DUPREZ, D. **Oxygen storage capacity measurements of three-way catalysts under transient conditions.** Appl. Catal. A 223 (2002) 287–299.

EOM, J-H.; KIM, Y-W.; RAJU, S**. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review.** Journal of Asian Ceramic Societies 1 (2013) 220-242.

FU, Y-P; LIN, C-H.; HSU, C-S. **Preparation of ultrafine CeO_2 powders by microwave-induced combustion and precipitation.** Journal of Alloys and Compounds 391 (2005) 110-114.

HOU, Z.; YE, F.; LIU, L.; LIU, Q.; ZHANG, H. **Effects of solid content on the phase assemblages, mechanical and dielectric properties of porous α-SiAlON ceramics fabricated by freeze casting.** Ceramics International 39 (2) (2013) 1075-1079.

LI, P.; CHEN, X.; LI, Y.; SCHWANK, J. W. **A review on oxygen storage capacity of CeO_2-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control.** Catalysis Today 327 (2019) 90-115.

LIANG, X.; LI, Y.; LIU, J.; SANG, S.; CHEN, Y.; LI, B.; ANEZIRIS, C.G. **Improvement of the mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics with optimized three layered struts for porous media combustion.** Ceramics International 43 (4) (2017) 3741-3747.

OLIVEIRA, M. J. C.; QUIRINO, M. R.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J. B. **Síntese de óxido de cério (CeO_2) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos 6 (3) (2011) 70-174.

PECHINI, Maggio P. **Method preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same two form a capacitor**. U.S. Patent n°. 3.330.697, 1967.

POURKHALIL, M.; IZADI, N.; RASHIDI, A.; MOHAMMAD-TAHERI, M. **Synthesis of CeOx/γ-Al_2O_3 catalyst for the NH_3-SCR of NOx.** Materials Research Bulletin 97 (2018) 1-5.

SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. **Method of making porous ceramic articles.** U.S. Patent n°. 3.090.094 A, 1963.

ULRICH, V.; FROESE, C.; MOROZ, B.; PYRJAEV, P.; GERASIMOV, E.; SINEV, I.; CUENYA, B. R.; MUHLER, M.; BUKHTIYAROV, V.; GRÜNERT, W. **Three-way catalysis with supported gold catalysts: Poisoning effects of Hydrocarbons.** Applied Catalysis B: Environmental 237 (2018) 1021-1032.

VAKIFAHMETOGLU, C.; ZEYDANLI, D.; COLOMBO, P. **Porous polymer derived ceramics.** Materials Science and Engineering R 106 (2016) 1-30.

VALLEJO, E.; OLGUÍN, D. **New metastable phases in a trititanium pentoxide compound.** Mater. Res. Express 2 (2015) 126101.

VOIGT, C.; JACKEL, E.; ANEZIRIS, C. G.; HUBALKOVA, J. **Investigations of reticulated porous alumina foam ceramics based on different coating techniques with the aid of µCT and statistical characteristics.** Ceramics International 39 (3) (2013) 2415-2422.

YANG, J.; YU, J.; HUANG, Y. **Recent developments in gelcasting of ceramics.** Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 2569-2591.

CAPÍTULO 7

INDICADOR FOTOLUMINESCENTE DE pH: UMA INTRODUÇÃO ÀS TERRAS RARAS

Data de aceite: 01/09/2022
Data de submissão: 08/07/2022

José Gabriel Santos Barbosa
Centro de Formação de Professores, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Amargosa-BA
http://lattes.cnpq.br/4193155091111467

Jorge Fernando Silva de Menezes
Centro de Formação de Professores, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Amargosa-BA
http://lattes.cnpq.br/7799441763950977

Andrei Marcelino Sá Pires Silva
Centro de Formação de Professores, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Amargosa-BA
http://lattes.cnpq.br/9271287213302865

RESUMO: As Terras Raras são utilizadas na fabricação de produtos com alta tecnologia com elevado valor agregado. Elas podem ser aplicadas na produção de células fotovoltaicas e até mesmo em armas bélicas. Mesmo assim, esses materiais não aparecem nas ementas das disciplinas de Química Inorgânica I e II do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Pensando nisso, esta pesquisa tem como objetivo sugerir e avaliar uma proposta experimental que visa produzir e aplicar um indicador de pH fotoluminescente para introduzir os estudantes à química das Terras Raras e seus complexos. Para isso, criou-se uma proposta experimental intitulada “indicador fotoluminescente de pH: uma introdução às Terras Raras” baseada nos três momentos pedagógicos de Delizoicov sob uma perspectiva de uma experimentação problematizadora. Isso, para ser utilizada nas disciplinas de Química Inorgânica que até então estavam carentes de atividades experimentais, conforme relatado pelos participantes desta pesquisa. Sendo assim, esta pesquisa possui caráter qualitativo e utilizou-se um questionário online semiestruturado para que professores de Química (Educação Básica e Ensino Superior) e graduandos na área (que já tivessem cursado as disciplinas de inorgânica I e II). Com isso, os participantes puderam avaliar a proposta aqui produzida. Com base no *feedback* dos voluntários, percebeu-se que a proposta (no início, composta por questionário inicial, experimento, material do professor e questionário final) é válida, aplicável. No entanto, algumas sugestões foram feitas como: aumentar a carga horária, deixar claro a fundamentação pedagógica por trás da elaboração do material, dentre outras. O que gerou uma reelaboração do material em todos os aspectos mencionados pelos avaliadores, inclusive a alteração do título da proposta. Sendo assim, a partir dos resultados, conclui-se que este trabalho alcançou seus objetivos iniciais. Para o futuro, pretende-se testar o indicador fotoluminescente em soluções aquosas e pôr em prática o que foi produzido.

PALAVRAS-CHAVE: Terras Raras; Fotoluminescência, Experimentação problematizadora, Três momentos pedagógicos, Ensino de Química.

PHOTOLUMINESCENT pH INDICATOR: AN INTRODUCTION TO RARE EARTHS

ABSTRACT: Rare Earths are used in the manufacture of high technology products with high added value. They can be applied in the production of photovoltaic cells and even in war weapons. Even so, it is not mentioned in the syllabus of the Inorganic Chemistry I and II disciplines of the Degree in Chemistry at the Federal University of Recôncavo da Bahia. With that in mind, this research aims to suggest and evaluate an experimental proposal that aims to produce and apply a photoluminescent pH indicator to introduce students to the chemistry of Rare Earths and their complexes. For this, an experimental proposal was created entitled "photoluminescent pH indicator: an introduction to Ra-res Lands" based on Delizoicov's three pedagogical moments from the perspective of a problematizing experimentation. This, to be used in the disciplines of Inorganic Chemistry, which until then was lacking in experimental activities, as reported by the participants of this research. Therefore, this research has a qualitative character and a semi-structured online questionnaire was used so that Chemistry teachers (Basic Education and Higher Education) and undergraduates in the area. With this, the participants were able to evaluate the proposal produced here. Based on the volunteers' feedback, it was noticed that the proposal (in beginning, composed of an initial questionnaire, experiment, teacher's material and final questionnaire) is valid and applicable. However, some suggestions were made, such as: increasing the workload, clarifying the pedagogical basis behind the preparation of the material, among others. This led to a re-elaboration of the material in all aspects mentioned by the evaluators, including the change in the title of the proposal. Therefore, from the results, it is concluded that this work achieved its initial objectives. For the future, we intend to test the photoluminescent indicator in aqueous solutions and put into practice what has been produced.

KEYWORDS: Rare Earths, Photoluminescence, problematizing experimentation, Three pedagogical moments, Teaching of Chemistry.

1 I INTRODUÇÃO

Os elementos conhecidos como Terras Raras (TRs) correspondem à série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio) acrescida do escândio e ítrio devido as suas semelhanças (LIMA, 2012). Vale lembrar que esses elementos são utilizados na fabricação de produtos de alta tecnologia com elevado valor agregado. Nesse caso, as Terras Raras melhoram a eficiência desses materiais. Dois exemplos disso são: "(1) liga de NdFeB (Neodímio-Ferro-Boro) para produzir super imã, de ampla aplicação em carros elétricos, sistema de energia e trens de alta velocidade; (2) o uso do Európio (Eu) nas telas de computadores e televisão; dentre outras" (TAKEHARA *et al.*, 2015, p. 17-21).

No que se refere ao mercado internacional desses elementos, a China ocupa papel de destaque sendo o país líder em depósito e produção, tendo 44 milhões de toneladas presentes em suas reservas minerais no ano de 2021.Tudo isso para extração e aplicação em diversos produtos com alto valor agregado. Nesse cenário, outras nações se destacam como o Vietnã (segundo colocado) e o Brasil que divide a terceira colocação com a Rússia. O Brasil possui cerca de 21 milhões de toneladas de TRs em depósito (U.S. GEOLOGICAL

SURVEY, 2022).

Já no cenário nacional, o Brasil ainda não consegue suprir sua demanda interna por Terras Raras e acaba consumindo cerca de 1% do que é produzido pelo mercado global. Por outro lado, algumas regiões do país possuem alto potencial de mineração desses elementos e nos últimos anos o governo federal tem investido no desenvolvimento de sua mineração. Dentre os estados de destaque, tem-se Minas Gerais, Rondônia, Santa Catarina e Bahia. Todos fazendo parte do relatório de avaliação do potencial de TRs no Brasil (TAKEHARA *et al.*, 2015, p. 17-21).

Mesmo assim, apesar de sua importância, ao analisar a ementa das disciplinas de inorgânica do curso de Licenciatura em Química da UFRB, não há nenhuma menção sobre as Terras Raras nem seus compostos. O que pode configurar uma carência, ainda mais se tratando de uma graduação que visa formar professores. Conforme o PPC (Projeto Pedagógico do Curso), nas disciplinas Química Inorgânica I e Química Inorgânica II da matriz curricular, anterior aprovada em 2012 (atualmente o curso está passando por uma transição), deve-se discutir os seguintes conteúdos: Inorgânica I: propriedades periódicas, oxigênio, hidrogênio, água, metais alcalinos e alcalinos terrosos, não metais, primeira série dos metais de transição, gases raros. Inorgânica II: teoria moderna da estrutura eletrônica; análise das funções de ondas, teorias das ligações químicas covalentes e iônicas, da química dos compostos de coordenação, das noções de simetria molecular, as teorias de ligações covalentes (TLV, TCC, TOM) aplicadas a compostos de coordenação; noções de espectroscopia molecular, estabilidade, cinética e mecanismos de reações inorgânicas (BRASIL, 2012).

Ou seja, em nenhuma das ementas inclui-se conteúdos como a fotoluminescência de complexos híbridos de Terras Raras, suas aplicações e técnicas espectroscópicas de análise desses materiais de maneira explicita. Dessa forma, identifica-se uma lacuna para se abordar a fotoluminescência e os complexos de coordenação de TRs, bem como as propriedades periódicas de metais do bloco *f*. Também, na Química Inorgânica I tem-se a pretensão de discutir propriedades periódicas e isso poderia ser feito incluindo esses metais em comparação com os de transição do bloco *d* tratando, por exemplo, da contração lantanídica e blindagem dos orbitais 4*f*. Já na Química Inorgânica II, tendo seu foco na química dos compostos de coordenação, em conteúdos como noções de espectroscopia molecular, estabilidade, cinética e mecanismos de reações inorgânicas se poderia abordar a análise de espectros (emissão, excitação e absorção) de complexos organometálicos de Terras Raras e até mesmo rotas de síntese desses compostos.

Entretanto, ainda em concordância com o PPC, disciplinas como Química Orgânica III e Analítica III (optativa) se propõem a discutir espectroscopia eletrônica e vibracional tanto no infravermelho quanto na região do ultravioleta. O que configuraria mais uma possibilidade de tratar desse tema, considerando os complexos híbridos de Terras Raras com as β-dicetonas (BRASIL, 2012).

Considerando a importância dessa temática, se faz necessário abordar sobre esses elementos e seus compostos durante as disciplinas de inorgânica mostrando o quanto essa química é versátil e ampla. No entanto, sabe-se que nem sempre é possível encaixar conteúdos além da ementa. Sendo assim, dar visibilidade à química das Terras Raras e seus complexos luminescentes é o objetivo geral desta pesquisa. Para isso, os objetivos específicos são: a) Produzir um indicador fotoluminescente de pH. b) Elaborar uma proposta experimental utilizando o indicador produzido. c) Validar a proposta experimental por meio da avaliação feita por graduandos em licenciatura em Química que já cursaram Inorgânica II e professores formados. d) Reformular a proposta com base nas sugestões dos avaliadores. Ressalta-se que essa atividade pode ser utilizada nas disciplinas (Inorgânicas I e II) contendo um caráter interdisciplinar. Afinal, envolve conteúdos de química analítica, orgânica e inorgânica.

2 I METODOLOGIA

2.1 Definições da pesquisa

Para iniciar a definição desta pesquisa, no que toca a sua modalidade, tem-se que ela pode ser classificada como experimental e descritiva (estud descritivo).

É classificada como experimental devido ao fato de que foram realizados procedimentos como a síntese de complexos inorgânicos e o experimento em si (aplicação dos compostos anteriormente citados na elaboração de um indicador de pH fotoluminescente a ser utilizado na aula experimental). Também é descritiva porque elaborou-se e aplicou-se um questionário para avaliar a proposta experimental produzida neste trabalho o qual foi respondido por graduandos do curso de Licenciatura em Química da UFRB (que concluíram Química Inorgânica I e II) e professores internos e externos à instituição.

Com relação à abordagem, este trabalho de pesquisa se enquadra como qualitativo considerando a aplicação do questionário de avaliação que foi semiestruturado, o qual teve suas respostas analisadas via Análise de Conteúdo.

2.2 Instrumentos para a obtenção dos dados

Escolheu-se, como forma de obtenção dos dados desta pesquisa (para a avaliação da proposta experimental), um questionário semiestruturado disponibilizado via formulário online. Este formato é composto por uma mescla de perguntas abertas e fechadas. Também foi a maneira utilizada para elaborar os questionários inicial e final a serem entregues aos alunos participantes da atividade experimental em si.

Ainda sobre o questionário de avaliação online da proposta experimental aplicado nesta pesquisa, vale ressaltar que foi respondido por 27 participantes. Nele foram disponibilizados um único arquivo para os professores voluntários (em formação ou já atuantes na educação básica ou ensino superior). Junto com esses arquivos, havia

sete questões diretamente relacionadas à proposta e outras perguntas sobre formação acadêmica e conhecimento sobre o tema do trabalho. Para que se tenha uma melhor noção sobre o grau de formação dos envolvidos, elaborou-se o Gráfico 1.

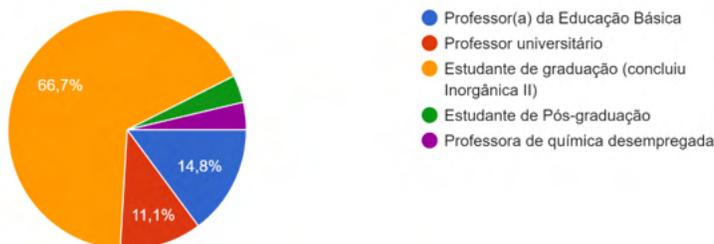



Gráfico 01- Formação acadêmica e campo de trabalho dos participantes da pesquisa

Fonte: dados da pesquisa.

Optou-se por enviar o questionário online apenas para aqueles que já tivessem, ao menos, concluído as disciplinas Química Inorgânica I e II. Isso, para manter um certo grau de qualidade no que se refere à avaliação da proposta. Principalmente pelo fato de que certamente, esses já teriam uma noção de química inorgânica (metais de transição, química de coordenação, dentre outros conteúdos envolvidos na proposta). Vale destacar o envolvimento de um pouco mais de 30% correspondente a profissionais formados em Química.

2.3 Instrumentos para análise dos dados

Tendo em mãos o questionário de avaliação respondido, realizou-se uma análise dos dados que se deu por intermédio da Análise de Conteúdo (AC). Essa é uma técnica baseada em três principais etapas: pré-análise; exploração do material; tratamento dos resultados, inferência e interpretação. A primeira condiz com a fase de organização se referindo à escolha de documentos (neste caso, o questionário de avaliação da proposta), formulação de hipóteses e objetivos, bem como a elaboração de indicadores e preparação do material. A segunda diz respeito à codificação e categorização, que é o ponto crucial do processo. Já na terceira, trabalha-se com as informações fornecidas pela análise, tratando-as para serem significativas e válidas. Nessa fase, também é comum o uso de operações estatísticas (CÂMARA, 2013).

2.4 Estratégia metodológica

Esta pesquisa inspirou-se nos trabalhos de Jr, Ferreira e Hartwig (2008), Kiouranis e

Silveira (2016) e Mayrinck *et al.* (2017). Especialmente o último por ter trabalhado com uma proposta interdisciplinar em diferentes cursos de exatas no Ensino Superior e obtendo bons resultados. Tudo isso, utilizando um experimento com células solares sensibilizadoras por corantes avaliando o efeito da experimentação na construção do conhecimento.

Dessa forma, a proposta experimental produzida e avaliada neste trabalho segue o viés de uma experimentação problematizadora que, por sua vez, tem como base os 3 MPs de Delizoicov. Sua organização se deu conforme ilustrado no Quadro 01.

Momentos	Descrição
Problematização inicial	Realização do experimento (indicador de pH fotoluminescente) e aplicação do questionário inicial
Organização do conhecimento	Aula expositiva dialogada
Aplicação do conhecimento	Aplicação do segundo questionário

Quadro 01- Síntese da sequência de atividades desenvolvidas na proposta experimental

Fonte: autoria própria.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Avaliação da proposta experimental

Com o objetivo de analisar a avaliação da proposta experimental e de todos os materiais que fazem suporte para a mesma como os questionários inicial e final para o aluno e o roteiro experimental, elaborou-se um questionário semiestruturado com 07 questões. E, para facilitar o entendimento, organizou-se os resultados de cada questão os separando por tópicos conforme pode ser visto a seguir.

Além disso, como um elevado número de participantes deu sugestões escritas na maioria dos tópicos, resolveu-se categorizá-los com códigos. No Quadro 02, eles foram organizados de uma maneira com a qual se pudesse preservar suas identidades, mas deixando claro seus graus de formação.

Participante	Formação	Participante	Formação	Participante	Formação
P1	Doutor(a)	P10	Graduando(a)	P19	Graduando(a)
P2	Graduando(a)	P11	Graduando(a)	P20	Graduando(a)
P3	Graduando(a)	P12	Graduando(a)	P21	Graduado(a)
P4	Graduando(a)	P13	Graduando(a)	P22	Mestre
P5	Doutorando(a)	P14	Graduando(a)	P23	Graduado(a)
P6	Graduando(a)	P15	Doutor(a)	P24	Graduado(a)
P7	Graduando(a)	P16	Graduando(a)	P25	Graduando(a)
P8	Graduando(a)	P17	Graduando(a)	P26	Mestre
P9	Graduando(a)	P18	Graduando(a)	P27	Mestre

Quadro 02- Categorização dos participantes quanto a sua formação acadêmica.

Fonte: Dados da pesquisa.

3.1.1 *Adequação da proposta ao público-alvo (Questão 01)*

Inicialmente, através da análise das respostas obtidas na questão 1, nota-se que a grande maioria dos voluntários da pesquisa considera a proposta adequada para o público-alvo. Porém, alguns deles também apontaram falhas e fizeram sug stões.

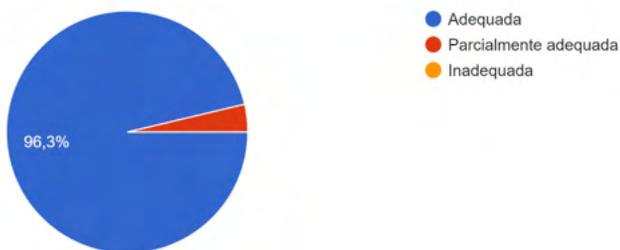



Gráfico 02-Adequação da proposta para o público-alvo

Fonte: dados da pesquisa.

Inicialmente, foi sugerido por P21, e reforçado por P26, que se dividisse o questionário inicial em duas partes, alegando que algumas perguntas não estavam diretamente relacionadas ao experimento. De fato, ambos tinham razão e o uso de uma avaliação diagnóstica parece ser relevante para uma melhor sistematização da proposta experimental. Afinal, uma avaliação diagnóstica, consiste na primeira etapa de avaliação da aprendizagem dos alunos, possibilitando a identificação de limitações e capacidades. E isso tende a facilitar na tomada de ações corretivas que levem ao alcance dos objetivos de aprendizagem previamente estabelecidos (RIBEIRO e FIGUEIREDO, 2010).

Sendo assim, conforme sugerido por P26, as questões 6, 7, 8, 9, 10 e 12 foram realocadas para o instante anterior ao experimento a fim de verificar alguns conhecimentos prévios dos estudantes. Também se aproveitou para adicionar a pergunta “O que são quelatos? ”. Enquanto as perguntas 1,2,3,4,5 e 11 foram mantidas na última etapa do primeiro momento da proposta experimental (após a realização do experimento).

3.1.2 *Clareza dos objetivos e sua relação com as justificativas e etapas da proposta (Questão 02)*

Os participantes tiveram acesso, em anexo, ao arquivo de suporte para o professor, chamado de proposta experimental “Indicador fotoluminescente de pH: Uma introdução às Terras Raras”. E, com base nele avaliaram a clareza dos objetivos e se esses dialogam bem com as justificativas e etapas apresentadas. No geral, a avaliação foi positiva como consta no Gráfico 03. Mesmo assim, sugestões foram feitas

Gráfico 03- valiação da escolha e clareza dos objetivos da proposta com base nas etapas e justificativas da proposta

Fonte: dados da pesquisa.

Analisando as respostas obtidas para a Questão 2, P11 afirma que os momentos propostos na atividade foram bem estruturados e pensados. E P21 sugeriu a adição de "evidenciar a importância das Terras Raras para os dias atuais" como um dos objetivos de ensino da proposta. No entanto, acredita-se que não há a necessidade de realizar essa alteração.

3.1.3 Atratividade do título e os objetivos da proposta (Questão 04)

Analisando o Gráfico 04, observa-se que o título é atrativo para a maioria dos participantes, assim como compreende efetivamente os objetivos da proposta.

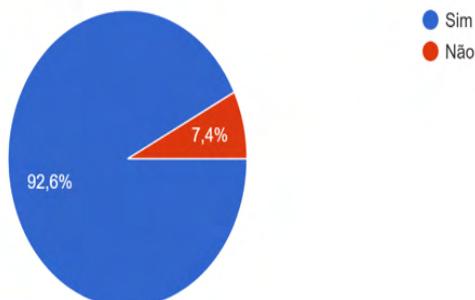



Gráfico 04- Avaliação da atratividade do título da proposta.

Fonte: dados da pesquisa.

Aqui, merece destaque o fato de que mesmo não sendo unanime, 92% dos participantes acharam o título atrativo e eficiente. Merece destaque o comentário do P27, que diz o seguinte: “Acredito que o termo ACIDEZ está inadequado. Pela proposta, é mais adequado “Indicador fotoluminescente de pH: Uma introdução às Terras Raras”. Ele apresentou a sugestão que mais se encaixa com a proposta do trabalho. E por isso, alterou-se o nome da proposta experimental em sua versão final conforme sugerido. Afinal acidez indica a quantidade de íons H^+ em solução enquanto o termo pH se refere a uma medida, escala que serve para analisar tanto ácidos quanto bases.

3.1.4 O grau de satisfação com o experimento (Questão 05)

Para avaliar o grau de satisfação dos participantes sobre o experimento apresentou-se o mesmo em um arquivo anexado no formulário online, juntamente com os resultados esperados para ele. Esses resultados estavam contidos em um tópico dentro da proposta experimental. Tudo isso, para enriquecer o material posto à disposição dos avaliadores.

Dessa maneira, conforme o Gráfico 05, 74,1% dos participantes se mostraram plenamente satisfeitos com o experimento do indicador de pH fotoluminescente. Enquanto que os outros 25,9% consideraram-se parcialmente satisfeitos. Ou seja, os dados são positivos. No entanto, vale ressaltar que alguns deles apresentaram sugestões para melhorar ainda mais o trabalho.

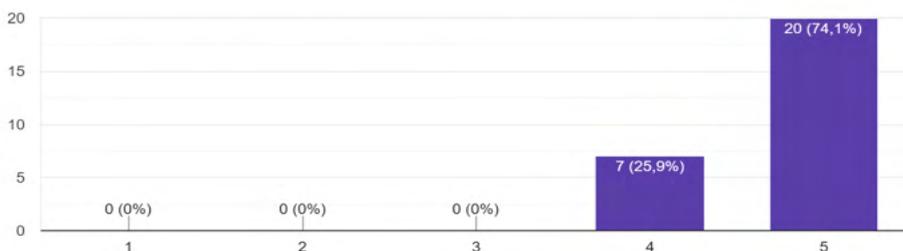



Gráfico 05-Grau de satisfação com o experimento considerando os resultados esperados

Fonte: dados da pesquisa.

P5 questiona sobre a ausência da aplicabilidade do experimento em termos de sociedade. Acredita-se que esse participante estivesse sugerindo que a proposta experimental ou o experimento em si se fundamentasse no movimento CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade).

Sendo assim, é preciso esclarecer que

> O enfoque CTS abarca desde a ideia de contemplar interações entre ciência, tecnologia e sociedade apenas como fator de motivação no ensino de ciências, até aquelas que postulam, como fator essencial desse enfoque, a compreensão dessas interações, a qual, levada ao extremo por alguns projetos, faz com que o conhecimento científico desempenhe um papel secundário (AULER, BAZZO, 2001, p. 1-13).

Essa corrente vem sendo abordada em estratégias pedagógicas para o ensino de ciências conforme os trabalhos de Conrado e El-Hani (2010), Schwan e Santos (2020). E, de fato, poderia ser uma alternativa interessante para o tema “Terra Raras”. Entretanto, para este trabalho, preferiu-se não se fundamentar nessa questão deixando essa possibilidade para trabalhos futuros.

3.1.5 Possibilidade de uso ao longo de uma disciplina curricular de Química Inorgânica (Questão 06)

Uma das possibilidades dessa proposta é seu uso por uma das disciplinas de Química Inorgânica do CFP. Através do Gráfico 06, fica claro que a grande maioria dos avaliadores acreditam que isso seria possível.

Gráfico 06- valiação da possibilidade do uso da proposta experimental em uma disciplina de Química Inorgânica.

Fonte: dados da pesquisa.

As respostas dos participantes P3, P13, P20 e P26 reforçaram a ausência de atividades práticas em Química Inorgânica I e II. Enquanto P27 levantou a possibilidade dessa proposta ser utilizada em alguma disciplina optativa. Sendo assim, é importante dizer que o novo PPC que está rodando concomitantemente com o anterior já traz disciplinas práticas específicas para Química Inorgânica. O que pode indicar uma preocupação da comunidade docente com esse problema. Assim como uma chance real de aplicação da proposta produzida neste trabalho (BRASIL, 2019).

P17 inseriu a discussão da não abordagem desse tema durante o Ensino Médio.

O que poderia, por exemplo, ser feito mesmo que superficialmente ao se falar de Tabela Periódica no primeiro ano. Essa situação está de acordo com Cabral (2014, p.09) a qual afirma que "os elementos lantanídeos presentes na tabela periódica, conhecidos como Terras Raras, não são comumente trabalhados, tanto no ensino médio quanto no ensino superior, apesar de sua presença ser marcante na tabela periódica".

3.1.6 Limites e potencialidades (Questão 07)

Buscando identificar mais limites e potencialidades deste trabalho, elaborou-se a sétima questão do questionário de avaliação online. Nele, os participantes puderam elencar os pontos negativos e positivos encontrados neste trabalho de uma maneira mais direta.

3.1.6.1. Pontos negativos

P3, questionou a viabilidade da proposta com base no, segundo ele, alto valor de mercado do complexo. Na verdade, não seria o caso, considerando que existe um grupo de pesquisa (Grupo de Materiais fotônicos) que trabalha com esses complexos na UFRB. Além disso, embora os complexos possuam elevado valor agregado, os óxidos são mais baratos e a síntese do produto final é plenamente possível de ser realizada em laboratório de química de uma universidade minimamente equipado.

P13 indicou a necessidade de se esclarecer sobre a divisão da carga horária de cada momento da proposta experimental. Infelizmente, de fato isso não estava tão claro na versão avaliada pelos participantes. No entanto, isso foi corrigido na versão final

P21 também toca no uso adequado do tempo. Novamente, ele trouxe a questão da possibilidade de a aula expositiva dialogada influenciar nas respostas no segundo questionário. P24 e P26, também mencionaram a questão do tempo de execução da atividade, considerando quatro horas insuficientes. Dessa forma, resolveu-se elevar a carga horária da atividade de 4h para 6h, sendo: 2h para o primeiro momento (avaliação diagnóstica, experimento e aplicação do primeiro questionário para o aluno), 3h para o segundo momento (aula expositiva dialogada) e 1h para o terceiro momento (aplicação do segundo questionário para o aluno).

Sendo assim, considerando as sugestões como a referente à duração da proposta e a inserção de uma avaliação diagnosticada, a proposta foi reestruturada. Foram feitas alterações em todos os materiais, notadamente o roteiro experimental, o material de apoio do professor e os questionários a serem entregues aos estudantes. O Quadro 03 representa a sequência das novas etapas das atividades:

Momento	CH	Descrição da atividade
Primeiro	2h	Avaliação diagnóstica, Experimento, primeiro questionário para os alunos.
Segundo	3h	Aula expositiva dialogada.
Terceiro	1h	Aplicação do questionário final para o aluno

Quadro 03- Os três momentos da proposta experimental.

Fonte: autoria própria.

Por fim, P27 abordou a questão do desperdício de solventes e isso remete à tendência atual chamada de Química Verde. Mais precisamente, ele englobou 2 dos 12 princípios desse movimento: economia de átomos e diminuição de solventes e auxiliares. Ou seja, utilizar a menor quantidade de solventes auxiliares e de reagentes. E isso vale tanto para fins industriais quanto de ensino (PRADO, 2003)

Além disso, ele também recomendou que fosse feita uma revisão das instruções contidas no roteiro experimental. Resolveu-se seguir todas as suas sugestões nesse quesito pois, de fato, do jeito que estava poderia haver confusão por parte dos alunos.

3.1.6.2. Pontos positivos

Entre as respostas, se destacam os comentários de P20 e P23. Este, que enaltece a necessidade de uma atividade experimental como essa dentro das disciplinas de inorgânica. E esse que menciona um dos objetivos deste trabalho: dar visibilidade à química das Terras Raras. Um resumo dos resultados obtidos com o indicador fotoluminescente é apresentado nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5.

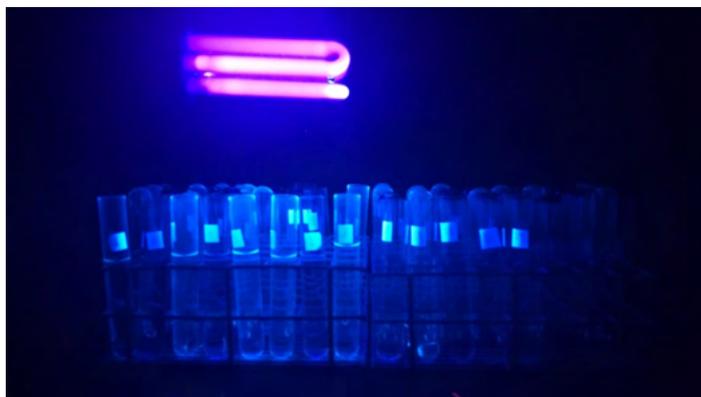



Figura 01-Sistema sob radiação UV sem complexo

Fonte: Próprio autor

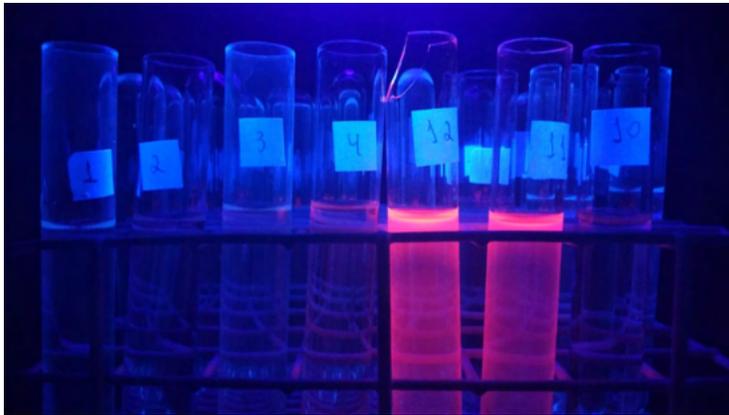



Figura 02-Tubos de ensaio sob radiação UV

Fonte: Próprio autor

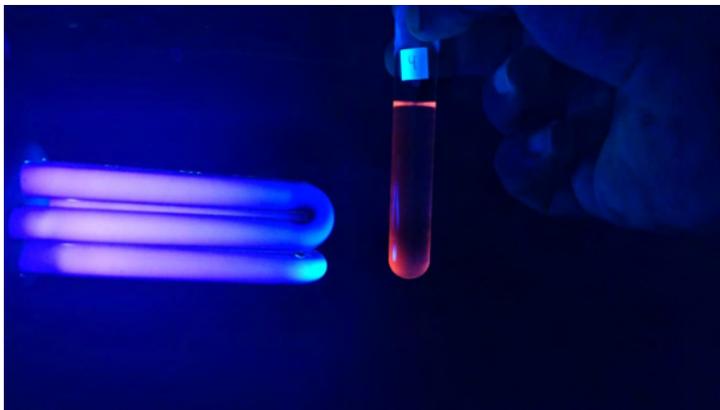



Figura 03-Tubo 4 sob radiação UV

Fonte: Próprio autor

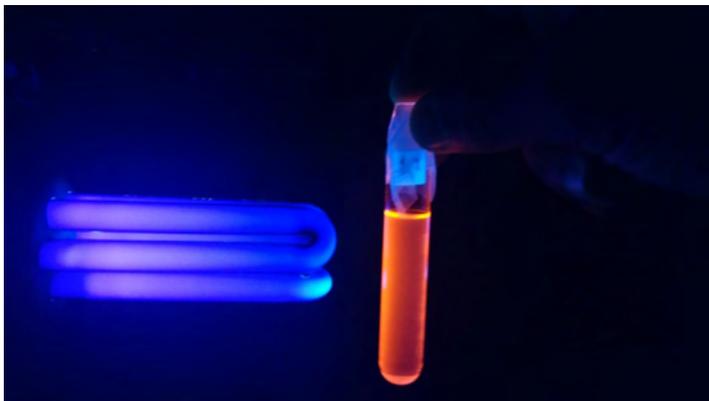



Figura 04-Tubo 12 sob radiação UV

Fonte: Próprio autor

Figura 05-Tubo 11 sob radiação UV

Fonte: Próprio autor

Analisando as cinco figuras anteriores, nota-se que os tubos 4, 12 e 11 foram os que apresentaram maior intensidade de luminescência vermelha (característica do íon Eu^{3+}). Como alguns deles apresentaram valores repetidos para o pH, resolveu-se adicionar o complexo apenas nos tubos 1, 2, 3, 4, 12, 11 e 10, respectivamente.

Com isso, os valores de potencial hidrogeniônico obtidos foram: tubo 1 (pH = 1), tubo 2 (pH = 2 ou 3), tubo 3 (pH = 4), tubo 4 (pH = 5), tubo 12 (pH = 6), tubo 11 (pH = 8), tubo 10 (pH = 10). Isso demostra, em primeiro momento, que o indicador fotoluminescente é eficiente com um intervalo de resposta entre o pH = 5 e pH = .

É importante lembrar que não é uma exigência que a proposta experimental, enquanto experimentação problematizadora, englobe os 3 MPs. Com isso, a proposta produzida aqui abarca em partes a fase da aplicação do conhecimento (terceira) porque ela não generaliza os conhecimentos estruturados nos momentos anteriores para outros experimentos. Porém, deixa em aberto essa possibilidade, a cargo do professor, fazendo algumas sugestões no arquivo de suporte ao docente. Esse, equivale à reformulação da proposta com base no que foi sugerido pelos participantes desta pesquisa. Ou seja, o produto final deste trabalho

4 I CONSIDERAÇÕES FINAIS

A principal consideração a ser feita é que os objetivos deste trabalho foram alcançados. De fato, elaborou-se uma proposta experimental capaz de abordar a química das Terras Raras e alguns de seus compostos de coordenação. Assim como conseguiu-se melhorá-la consideravelmente tendo como referência as sugestões dadas pelos participantes. Tudo isso, utilizando o indicador fotoluminescente de pH sintetizado que se mostrou eficiente

As respostas obtidas através do questionário de avaliação da proposta experimental,

foram de suma importância pois possibilitaram a melhora do material. A atividade precisou ser reformulada considerando as sugestões feitas pelos voluntários. Dentre as principais alterações, destaca-se o fato de o questionário inicial ter sido dividido em dois, tendo uma parte transformada em uma avaliação diagnóstica e a outra mais focada na interpretação do experimento (indicador fotoluminescente de pH). Isso fez com que os questionários se tronassem mais objetivos e de certa forma diminuiu a probabilidade de serem massivos para os alunos.

Outra alteração de destaque foi no nome da proposta trocando o termo “acidez” por “pH” por se concordar com as ideias do P27. Dessa forma, apresentando o trabalho de uma maneira mais condizendo com seus objetivos.

Por fim, as possibilidades que surgem com o novo currículo que consta no atual PPC do curso são inúmeras. Inclusive, abrindo espaço para a aplicação efetiva da proposta aqui produzida (Apêndice A), avaliada e reformulada nas disciplinas de Química Inorgânica Experimental I e II. E, para o futuro, pretende-se testar o comportamento do complexo em outros sistemas como a diluição de ácidos e bases fortes em água. Tudo isso para avaliar sua solubilidade e variação de luminescência com a mudança de pH conforme realizado neste trabalho em solução alcoólica.

REFERÊNCIAS

AULER, D; BAZZO, W. A. **Reflexões para a implementação do movimento CTS no contexto educacional brasileiro.** Ciência e Educação, v.7, n.1, p. 1-13, 2001.

BRASIL. MEC. UFRB, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA. **Projeto Pedagógico do Curso Licenciatura em Química Diurno.** Cruz das Almas, 2012. Disponível em < https://www.ufrb.edu.br/cfp/images/NUGTEAC_2019/PPC_de_Qu%C3%ADmica.pdf > Acesso em: 08 de agosto de 2020.

BRASIL. MEC. UFRB, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA. **Projeto Pedagógico do Curso Licenciatura em Química Diurno.** Cruz das Almas, 2019.

CABRAL, W. F. **Os Lantanídeos e o Ensino Médio: uma proposta.** Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, p. 09, 2014.

CÂMARA, R. H. **Análise de conteúdo: da teoria à prática em pesquisas sociais aplicadas às organizações**. Revista Interinstitucional de Psicologia, 6 (2), jul - dez, 2013,179-191.

CONRADO, D. M; EL-HINO, C. N. **Formação de cidadãos na perspectiva CTS: reflexões para o ensino de ciência**. II Simpósio Nacional de Ensino de Ciência e Tecnologia, 2010.

DELIZOICOV, D. **Concepção problematizadora do ensino de ciências na educação formal.** Dissertação de mestrado. São Paulo: IFUSP/FEUSP, 1982. *Apud* MUENCHEN, C. **A disseminação dos três momentos pedagógicos: um estudo sobre práticas docentes na região de Santa Maria/RS.** Tese (Doutorado em Educação)- Centro de Educação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

Jr, W. E. F; FERREIRA, L. H; HARTWIG, D. R. **Experimentação problematizadora: fundamentos teóricos e práticos para a aplicação em salas de aula de ciências**. Química Nova na Escola, N°30, p. 34-41, 2008.

KIOURANIS, N. M. M; SILVEIRA, M. P. **Combustíveis: uma abordagem problematizadora para o ensino de química**. Química Nova na Escola, Vol. 39, N°1, p. 68-74, 2017.

LIMA, P. C. R. **Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil**. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, p. 3, 2012.

MAYRINCK, C.; ROCHA, L. A.; VITORETI, A. B. F. VAZ, R.; TARTUCI, L. G.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. **Célula solar de Grätzel: uma proposta de experimentação interdisciplinar**. Revista Virtual de Química, Vol. 9, N° 2, n.p., 2017.

MIRANDA, F. **Investigação por questionário: Teoria e Prática**. Metodologias de investigação II, Universidade de Lisboa - instituto de educação, 2011.

PRADO, A. G. S. **Química verde, os desafios da química do novo milênio**. Química Nova, Vol, 26, No. 5, p.738-744, 2003.

RIBEIRO, L. P; FIGUEIREDO, J. A. Avaliação diagnóstica: uma breve reflexão. **O professor PDE e os desafios da escola pública paranaense**, v.1. Paraná, 2010.

SCHWAN, G; SANTOS, R. A. **Dimensionamentos curriculares de enfoque CTS no ensino de ci**ências na educação básica. Revista de Estudos e Pesquisas sobre Ensino Tecnológico, v. 6, p. 1-15, 2020.

TAKEHARA, L; SHINTAKU, I; RABELO, D. M; SILVEIRA, F. V. **Informe de recursos minerais.** Série Minerais Estratégicos, nº2. Brasília, 2015.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**, p. 137, 2022.

CAPÍTULO 8

ANÁLISE DO POTENCIAL DA GIGOGA PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO VIA ROTA QUÍMICA

Data de aceite: 01/09/2022
Data de submissão: 10/08/2022

Carolina Mello Coutinho Fonseca
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de QuímicaRio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/2580222146327031
ID Orcid 0000-0001-7275-9532

Marina Pinheiro Gomes
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/6580180586859193
ID Orcid 0000-0001-9587-6045

Gisel Chenard Díaz
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/0508124357020553
ID Orcid 0000-0002-3892-1556

Yordanka Reyes Cruz
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/2484115263109864
ID Orcid 0000-0002-2309-3698

Leonard Guimarães Carvalho
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/5133335745101111
ID Orcid 0000-0003-1481-7786

Donato Alexandre Gomes Aranda
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/9833601447849479
ID Orcid 0000-0002-5736-4118

RESUMO: O aumento do preço de combustíveis fósseis, a alta emissão de gases de efeito estufa, gerada pela queima desses combustíveis, e seu possível esgotamento, estão impulsionando pesquisas pela busca de novas tecnologias e fontes renováveis para a produção de biocombustíveis como o etanol, que já é produzido, mas com o aumento de sua demanda, estudos buscam novas alternativas para sua geração. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial de folhas e rizomas/raízes da Gigoga, disponibilizada pela hidrelétrica Engenheiro Souza Dias (Jupiá), como matéria-prima para produção de etanol de segunda geração, visto que a ocorrência de um excesso desta planta nas turbinas da hidrelétrica vem se tornando um problema. No intuito de alcançar o objetivo principal, foi realizada a caracterização química da biomassa de Gigoga e a avaliação de uma rota tecnológica que visa a conversão química da biomassa em etanol de segunda geração. A rota proposta consta de quatro etapas: (a) hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica triturada para remoção do hidrolisado hemicelulósico; (b) tratamento básico para deslignific ção da fração de celulignina; (c) hidrólise ácida da celulose para disponibilização dos açúcares; (d) fermentação dos hidrolisados

hemicelulósico e celulósico. Após o processamento da biomassa, os resultados encontrados para as concentrações de etanol oriundas do hidrolisado hemicelulósico foram 6,47 g/L, 8,02 g/L e 8,76 g/L; já do hidrolisado celulósico foram 10,26 g/L, 11,48 g/L e 9,34 g/L, para as porcentagens de 25%, 50% e 75% de cada hidrolisado, respectivamente.
PALAVRAS-CHAVE: Gigoga; Biomassa lignocelulósica; Etanol; Segunda geração; Rota química.

ANALYSIS OF GIGOGA POTENTIAL FOR THE PRODUCTION OF SECOND GENERATION ETHANOL VIA CHEMICAL ROUTE

ABSTRACT: The increase in the price of fossil fuels, the high emission of greenhouse gases generated by the burning of these fuels, and their possible depletion, are driving research in the search for new technologies and renewable sources for the production of biofuels such as ethanol, which already is produced, but with the increase of its demand, studies look for new alternatives for its generation. In this context, the objective of this work was to evaluate the potential of leaves and rhizomes/roots of Gigoga, made available by the Engenheiro Souza Dias hydroelectric plant (Jupiá), as raw material for the production of second-generation ethanol, since the occurrence of an excess of this plant in the hydroelectric turbines has become a problem. In order to reach the main objective, the chemical characterization of the biomass of Gigoga was carried out and the evaluation of a technological route that aims at the chemical conversion of biomass into second-generation ethanol. The proposed route consists of four steps: (a) acid hydrolysis of the crushed lignocellulosic biomass to remove the hemicellulosic hydrolyzate; (b) basic treatment for delignificat on of the cellulignin fraction; (c) acid hydrolysis of cellulose to make sugars available; (d) fermentation of the cellulosic and hemicellulose hydrolysates. After biomass processing, the results found for ethanol concentrations from the hemicellulosic hydrolyzate were 6,47 g/L, 8,02 g/L and 8,76 g/L; for the cellulosic hydrolyzate, they were 10,26 g/L, 11,48 g/L and 9,34 g/L, for the percentages of 25 %, 50 % and 75 % of each hydrolyzate, respectively.
KEYWORDS: Gigoga; Lignocellulosic biomass; Ethanol; Second generation; Chemical route.

1 I INTRODUÇÃO

A demanda global por eletricidade vem crescendo ao longo do tempo. Segundo a Energy Information Administration (EIA, 2020), até 2050 haverá um crescimento dessa demanda em 3,1% proveniente de indústrias de diversos setores. Muito por conta desse aumento vem pensando-se cada vez mais no tema sustentabilidade, pois a preocupação com o meio ambiente tem aumentado e a sociedade como um todo vem desenvolvendo iniciativas cada vez mais concretas para mitigar os impactos ambientais.

Estudos em torno de processos que facilitem o uso de matérias-primas ambientalmente amigáveis vêm aumentando gradativamente, principalmente em relação a descobertas de fontes renováveis variadas. Levando em conta que a matriz energética brasileira é composta, prioritariamente, por fontes não renováveis como derivados do petróleo, carvão mineral e gás natural, essa busca por novas fontes de energia limpa é

de extrema importância, pois entre os vários aspectos que prejudicam o meio ambiente estão as emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, resultante da queima desses combustíveis fósseis.

Foi a partir dessa busca, juntamente com o aumento da demanda e das variações econômicas em relação ao petróleo, que se intensificaram os estudos e pesquisas relacionadas com biomassas, fazendo com que os biocombustíveis ganhassem espaço mundialmente, uma vez que é uma fonte energética renovável e sustentável. De acordo com a EIA (2020), até 2050, 38% das fontes de energia podem se tornar renováveis, mesmo que ainda hoje dados desse estudo indiquem que mais de 80% da matriz energética de consumo global seja composta por fontes não renováveis.

Durante o ano de 2019, houve um crescente consumo de álcool etílico hidratado. De acordo com a União Nacional da Bioenergia (UDOP, 2020), segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), nesse período, obteve-se um recorde no consumo de etanol no Brasil, na ordem de 32,8 bilhões de litros, isto é, 10,5% de crescimento em relação a 2018, sendo desse total, 22,5 bilhões de litros de álcool etílico hidratado.

Visto toda essa ascensão da utilização de biocombustíveis, principalmente do etanol proveniente da cana-de-açúcar, de acordo com (MANOCHIO, 2014), começou-se a pensar em outras biomassas vegetais com grande potencial para a produção de etanol, tais como: sacarídeas (cana-de-açúcar, beterraba e sorgo sacarino), amiláceas (milho, trigo, cevada e mandioca) e lignocelulósicas (serragem, bagaço de cana, palha de cana, entre outros).

A escolha entre essas biomassas depende muito de fatores relacionados à região onde será cultivada, entre eles, o clima, a qualidade do solo, as tecnologias disponíveis, o mercado de insumos, a disponibilidade de terras, etc.

Quanto às rotas de produção, elas são divididas em duas categorias: de primeira (1G) e segunda geração (2G). De acordo com (SANTANA,2013), as de primeira geração são produzidas diretamente de culturas ricas em sacarose e amido, plantadas propriamente para a produção de etanol; já as de segunda geração empregam biomassas residuais de composição lignocelulósica que, para serem utilizadas, passam por diversas etapas de tratamento que visam a disponibilização dos monossacarídeos fermentáveis.

Atualmente, a principal matéria-prima usada no Brasil na produção de etanol de primeira geração é a cana-de-açúcar, porém, com o aumento da demanda por biocombustíveis, biorrefinarias vêm realizando esforços para desenvolver e aplicar tecnologias voltadas para a produção de combustíveis de segunda geração, utilizando como matéria-prima a biomassa lignocelulósica.

Dos Santos et al. (2021) estimaram que “no Brasil a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada anualmente é de aproximadamente 350 milhões de toneladas”.

Nesse contexto, foi desenvolvido o presente trabalho que visa avaliar o potencial da biomassa de Gigoga, planta aquática retirada durante a limpeza e manutenção das turbinas

da hidrelétrica Engenheiro Souza Dias (Jupiá) – propriedade da CTG Brasil, localizada no rio Paraná entre as cidades de Andradina e Castilho (SP) e Três Lagoas (MS), como matéria-prima na produção de etanol de segunda geração. Obtendo-se um resultado positivo no estudo experimental com a rota de conversão química proposta, a empresa avaliará formas para integrar a produção de etanol ao processo produtivo atual.

Tendo em vista então a extensão do mercado de etanol e as inúmeras variedades de biomassa, a produção de etanol de segunda geração se torna uma crescente aposta para o futuro.

2 | MATERIAIS E METODOS

2.1 Matéria-prima

2.1.1 Obtenção da biomassa da Gigoga

A biomassa lignocelulósica foi disponibilizada pela hidrelétrica Engenheiro Souza Dias (Jupiá) – propriedade da CTG Brasil, localizada no rio Paraná entre as cidades de Andradina e Castilho (SP) e Três Lagoas (MS), para ser utilizada como matéria-prima para produção de etanol de segunda geração, visto que a ocorrência de um excesso desta planta nas turbinas da hidrelétrica vem se tornando um problema.

A matéria-prima foi entregue para a análise já na forma triturada (Figura 2).

Figura 2. Biomassa de Gigoga triturada utilizada

2.1.2 Caracterização

A biomassa de Gigoga foi caracterizada para determinar a quantidade de hemicelulose e celulose presente na sua composição.

Em triplicata foram pesadas 200 mg de biomassa de Gigoga triturada bem fina em

forma de pó, as quais foram transferidas para Erlenmeyers de 120 ml. Foram adicionados 3 ml de ácido sulfúrico 72 % a cada amostra e agitadas até homogeneização. Foi realizado um aquecimento em banho maria a 30 ºC por uma hora, agitando-se os frascos a cada 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se a cada meio 84 ml de água destilada, diluindo o ácido para 4 %. Os frascos foram vedados e autoclavados por uma hora a 121 ºC, 1 atm para tratamento térmico. Os hidrolisados obtidos foram filtrados em membranas previamente calcinadas a 575 ºC por 1 hora e pesadas. Removido cada hidrolisado, o resíduo retido nas membranas foi lavado com água destilada e seco a 100 ºC por 24 horas em estufa. Após secagem, as membranas foram novamente pesadas e calcinadas em mufla a 550 ºC por 5 horas. Após resfriar, pesaram-se novamente (VERVERIS, 2007).

O hidrolisado obtido foi neutralizado com hidróxido de cálcio entre o pH 5-6 e em seguida filtrado a vácuo em papel de filtro, com auxílio do funil de Buchner lavando o precipitado com água. O hidrolisado foi avolumado com água em balão volumétrico de 200 ml. Determinou-se a concentração de glicose e açúcares redutores totais de acordo com os métodos enzimáticos de glicose oxidase (GOD) e o método de determinação de açúcares redutores totais (DNS), respectivamente, conforme descrito a seguir.

Para o método do DNS adicionaram-se 200 µL da amostra e 600 µL do DNS em um tubo Falcon e aqueceu-se em banho maria a 100 ºC por 5 minutos. Posteriormente, esperou-se atingir a temperatura ambiente e adicionaram-se 3 ml de água destilada. Foi feito o branco nas mesmas condições, substituindo a amostra por água destilada. Ao fim foi lida a absorbância no espectrofotômetro UV-VIS a 540 nm (Miller, 1959).

O preparo do DNS consistiu-se em dissolver 10,6 g de ácido 3,5 dinitrosalissílico e 19,8 g de NaOH em 1416 ml de água destilada. Em seguida foram adicionadas 306 g de Rochelle salt (tartarato de sódio e potássio), 7,6 ml de fenol aquecido a 50 °C e 8,3 g de metabissulfito de sódio. Conservou-se em frasco âmbar a temperatura ambiente. Foi preparada uma curva padrão com solução de glicose nas concentrações de 0,1 a 1 g/L conforme o procedimento.

Para o método do GOD: adicionaram-se 20 µL da amostra e 2 ml de GOD em um tubo Falcon. Aqueceu-se a mistura em banho a 37 ºC por 15 minutos. Posteriormente, depois de atingir a temperatura ambiente, adicionaram-se 2 ml de água destilada e seguidamente as absorbâncias das amostras foram lidas no espectrofotômetro a 505 nm. O branco e o padrão foram feitos nas mesmas condições, substituindo a amostra por água destilada e pelo padrão, respectivamente (kit enzimático Bioclin).

2.2 Produção de etanol de segunda geração

A rota química escolhida para a produção de etanol parte da biomassa triturada e é composta pelas seguintes etapas: hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica; tratamento alcalino de deslignificação da fração de celulignina resultante da etapa anterior, hidrólise ácida da celulose e fermentação dos hidrolisados hemicelulósicos e celulósicos. Assim,

tem-se uma tecnologia que inova o conceito da produção de etanol de segunda geração empregando somente tratamentos químicos.

2.2.1 Hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica

Para a hidrólise da hemicelulose, utilizou-se uma solução de 0,8 % m/m de ácido sulfúrico em relação à massa seca de biomassa, tendo a vista o teor de umidade da biomassa de gigoga de 16,38 %. A solução preparada foi borrifada sobre a biomassa triturada, sendo a proporção líquido/biomassa seca de 4:1. O sólido umedecido foi depositado em frascos tipo Erlenmeyer de 500 ml, tampado com papel de alumínio e fita crepe e submetido ao tratamento térmico em autoclave à temperatura de 120°C e pressão de 1 atm, durante 30 minutos (VIANA, 2017).

Em seguida, o material proveniente da hidrólise ácida da hemicelulose foi submetido a prensagem para a separação da fase líquida, hidrolisado hemicelulósico, da fase sólida, torta residual (celulignina). Esta etapa foi realizada utilizando uma prensa hidráulica a uma pressão entre 5 a 6 toneladas. Ajustou-se o pH do hidrolisado hemicelulósico de 5 até o valor de 6,0 pela adição de hidróxido de cálcio, permitindo assim a precipitação dos íons sulfato na forma de sulfato de cálcio, que foram posteriormente separados por filtraçã a vácuo. O hidrolisado final obtido foi conservado para ser posteriormente submetido à fermentação alcoólica.

A torta residual composta de celulignina foi lavada com água com o auxílio de uma peneira até o pH da água de lavagem atingir a neutralidade e ficar transparente. Após lavagem, a torta úmida foi seca em estufa a 105°C para posteriormente ser submetida à deslignificação alcalina

2.2.2 Deslignificação alcalina da celulignina

A torta residual seca, obtida no item 2.2.1, foi submetida ao processo de deslignificaçã usando uma solução de hidróxido de sódio 1 % m/m de NaOH em relação à massa seca de torta. Sendo a relação sólido/líquido de 1:20. A torta com álcalis foi depositada em frascos tipo Erlenmeyer, vedado com papel de alumínio e fita crepe, e autoclavada. Uma parte da torta sofreu a solubilização da lignina a uma temperatura de 120 °C a 1 atm por 30 minutos e o restante da torta contendo celulignina foi autoclavada a 100 °C e 0,5atm por 30 minutos, alterando o rendimento de cada hidrólise pela modificação das c ndições (VIANA, 2017).

O produto do tratamento foi prensado a 6 toneladas de pressão, separando a fase líquida (licor negro) da fase sólida (torta). O licor negro possuindo pH 7 contém a lignina dissolvida. A torta residual obtida pela prensagem contém a celulose e foi lavada e secada em estufa a 105 ºC.

2.2.3 Hidrólise ácida da celulose

A torta resultante da hidrólise alcalina conforme item 2.2.2, foi submetida a uma hidrólise ácida. Para a hidrólise ácida deste polissacarídeo, a torta, rica em celulose, foi misturada com uma solução de ácido sulfúrico, preparada com 2 % m/m de H_2SO_4 em relação à massa seca de torta. A relação líquido/sólido utilizada foi de 4:1. O sólido umedecido foi depositado em frascos tipo Erlenmeyer e submetido ao tratamento térmico em autoclave a 120 °C e 1 atm durante 30 minutos.

Após esse tratamento, separou-se, por prensagem em prensa hidráulica a 6 toneladas de pressão, a fase líquida (o hidrolisado celulósico), da fase sólida (a torta residual final), a qual é descartada. O hidrolisado celulósico teve seu pH ajustado de 4 até o valor de 6, pela adição de hidróxido de cálcio. Após neutralização, filtrou-se o hidrolisado para remoção do sulfato de cálcio formado, obtendo-se o hidrolisado final, o qual é conservado em frasco âmbar na geladeira. (VIANA, 2017)

2.2.4 Fermentação dos hidrolisados hemicelulósico e celulósico

A fermentação dos hidrolisados foi realizada de acordo com a seguinte metodologia: preparação do meio em Erlenmeyer de 250 ml; autoclavagem dos meios de cultivo vedados; adição do microrganismo e hidrolisado na capela de fluxo laminar; amostragem dos meios; montagem da aparelhagem com a vidraria fermentômetro e fermentação em shaker a 37 ºC (CARVALHO,2009).

O meio reacional preparado foi uma solução de 160 ml contendo: 1,6 gramas de extrato de levedura (10g/L), 0,2 g de ureia (1,25 g/L), 0,18 g de fosfato de potássio (1,1 g/L) e 6,4 ml da solução de sais (40g/L).

Cada sistema de fermentação, montado previamente na capela de fluxo laminar (Erlenmeyers com fermentômetros), foi pesado e colocado no shaker para dar início ao processo de fermentação. O shaker foi ajustado para manter a temperatura em 37 ºC e 200 rpm de agitação (CARVALHO,2009).

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da matéria-prima

Para determinar os resultados da caracterização da biomassa de Gigoga é necessária a análise de açúcares redutores totais (DNS). Para isso, construiu-se primeiramente uma curva padrão com o DNS preparado. Dessa forma, reparou-se uma solução de glicose pura e foi variando a sua concentração nas amostras de 0,1 a 1,0 g/L.

A partir das análises obtiveram-se as seguintes concentrações de açúcar presente na biomassa a partir das absorbâncias encontradas (Tabela 1).

Amostra	Absorbância (abs)			Média	Concentração
	1	2	3	(abs)	(g/L)
1	0,077	0,071	0,076	0,075	0,23
2	0,097	0,098	0,095	0,097	0,26
3	0,083	0,081	0,082	0,082	0,24

Tabela 1. Concentração de açúcares redutores totais

Ao longo do procedimento de caracterização realizaram-se medições de massas em diversas etapas para uma posterior análise, tais quais: a massa da amostra seca inicialmente adicionada ao frasco tipo Erlenmeyer (m); a massa inicial das membranas calcinadas (W_0); a massa das membranas com resíduo após secagem (W_1); a massa das membranas com resíduo após calcinação, tendo a massa de cinzas (W_2) (Tabela 2).

Amostra	Massa amostra seca (g)	W_0 (g)	W_1 (g)	W_2 (g)
1	0,20	18,3513	18,4190	18,3766 15,8904
2	0,20	15,8672	15,9212	
3	0,20	15,4413	15,5153	15,4709

Tabela 2. Dados das massas das membranas utilizadas no processo de caracterização

Realizou-se também a leitura a 505 nm das amostras, sendo calculada a concentração de glicose presente (Tabela 3).

Amostra	Absorbância (abs)			Média	Concentração
	1	2	3	(abs)	(g/L)
1	0,020	0,020	0,020	0,020	0,13
2	0,036	0,030	0,027	0,031	0,20
3	0,025	0,019 0,158	0,024	0,023 0,151	0,15
Padrão	0,144		0,152		1,00

Tabela 3. Concentração de glicose

Sabendo-se que o rendimento teórico da sacarificação da glicose é de 96 % e da sacarificação da hemicelulose é de 93 %, foram realizados os cálculos para a determinação de cada teor (Tabela 4).

Amostra	Hemicelulose (%m/m)	Celulose (%m/m)	Lignina (%m/m)	Cinzas (%m/m)
1	8,93	12,39	66,03	12,65
2	5,46	19,20	63,74	11,60
3	8,40	14,04	62,76	14,80
Média	7,60	15,21	64,17	13,02

Tabela 4. Composição química da Gigoga

Os teores de hemicelulose e celulose encontrados nesta amostra de Gigoga foram baixos em comparação com os encontrados na literatura. Segundo a caracterização química típica, a biomassa de Gigoga possui em média 25 % de celulose, 35 % de hemicelulose, 10 % de lignina e 25 % de cinzas.

3.2 Produção de etanol de segunda geração

3.2.1 Hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica

A extração da hemicelulose foi realizada em 10 frascos tipo Erlenmeyer partindo de 502,19 g de matéria-prima. Obtiveram-se 950 ml de hidrolisado hemicelulósico (Tabela 5) e sua absorbância foi lida a 540 nm (Tabela 6).

Insumos	Quantidade
Biomassa (g)	502,19
H_2SO_4 PA (g)	3,62
Solução de ácido (g)	1679,73
Hidrolisado pós prensa (g)	1018,65
Hidrolisado final obtido (g	986,78
Hidrolisado final obtido (ml	950
Torta residual pós prensa(g)	988,85
Torta residual seca [1] (g)	572,73

Tabela 5. Dados e resultados da hidrólise ácida da biomassa.

Amostra	Absorbância (abs)			Média	Concentração
	1	2	3	(abs)	(g/L)
Hidrolisado	0,261	0,237	0,235	0,244	0,504

Tabela 6. Concentração de açúcares totais do hidrolisado hemicelulósico

A partir do resultado da concentração de açúcares redutores totais, obtido na caracterização da biomassa (0,24 g/L), é possível concluir que o procedimento seguido na rota tecnológica proposta para extração do hidrolisado hemicelulósico foi mais eficient que o procedimento da própria caracterização, obtendo-se uma concentração de 0,504 g/L. Isso indica uma otimização das condições do método, alcançando um valor mais próximo ao esperado para a biomassa de Gigoga (0,65 g/L).

3.2.2 *Deslignificação*

A primeira porção de torta (1), proveniente da hidrólise anterior, submeteu-se à extração da lignina a 120 ºC sendo dividida em 11 frascos tipo Erlenmeyer (Tabela 7). Já a extração no restante da torta (1) foi realizada em 12 frascos a 100 ºC (Tabela 8).

Insumos	Quantidade
Torta [1] (g)	275
NaOH PA (g)	3,40975
Solução alcalina (g)	5500
Licor negro pós prensa (g)	3583,64
Torta residual pós prensa(g)	519,26
Torta residual seca [2] (g)	192,53

Tabela 7. Dados e resultados da deslignificação a 120 º

Insumos	Quantidade
Torta (1) (g)	243,25
NaOH PA (g)	3,6631
Solução alcalina (g)	4800
Licor negro pós prensa (g)	4521,16
Torta residual pós prensa(g)	383,15
Torta residual seca (3) (g)	167,74

Tabela 8. Dados e resultados da deslignificação a 100 º

3.2.3 *Hidrólise ácida da celulose*

A extração da glicose contida na torta (2), proveniente da deslignificação a 120 ºC, realizou-se em 7 frascos tipo Erlenmeyer. Os dados e resultados da hidrólise estão apresentados na Tabela 9. Já os dados e resultados da hidrólise ácida da torta (3) contendo celulose, oriunda da deslignificação a 100 ºC, são apresentados na Tabela 10 e foi realizada em 6 frascos.

Insumos	Quantidade
Torta (2) (g)	191,06
H_2SO_4 PA (g)	3,97
Solução de ácido (g)	766,92
Hidrolisado pós prensa (g)	1018,65
Hidrolisado celulósico (g)	986,78
Hidrolisado celulósico (ml)	500
Torta residual final (g	337,5

Tabela 9. Dados e resultados da hidrólise ácida da torta (2)

Insumos	Quantidade
Torta (3) (g)	166,58
H_2SO_4 PA (g)	3,48
Solução de ácido (g)	672,24
Hidrolisado pós prensa (g)	447,18
Hidrolisado celulósico (ml)	420
Torta residual final (g	329,48

Tabela 10. Dados e resultados da hidrólise ácida da torta (3)

Calculou-se a concentração de glicose dos hidrolisados celulósicos a partir das absorbâncias lidas a 505 nm nas amostras correspondentes (Tabela 11 e 12).

Amostra	Absorbância (abs)			Média	Concentração
	1	2	3	(abs)	(g/L)
Padrão	0,139	0,137	0,137	0,138	1,000
Hidrolisado	0,023	0,024	0,022	0,023	0,167

Tabela 11. Concentração de glicose do hidrolisado celulósico 120 ºC

Amostra	Absorbância (abs)			Média	Concentração
	1	2	3	(abs)	(g/L)
Padrão	0,144	0,158	0,172	0,158	1,000
Hidrolisado	0,016	0,015	0,012	0,014	0,091

Tabela 12. Concentração de glicose do hidrolisado celulósico 100 ºC

Observa-se a forte influência da temperatura da etapa de deslignificação no hidrolisado celulósico. A concentração de glicose no hidrolisado, cuja etapa de deslignificaçã foi realizada a 120 ºC, é quase o dobro do valor da concentração de glicose do hidrolisado realizado a 100 ºC. A concentração de glicose esperada era de aproximadamente 0,27 g/L, segundo os teores típicos reportados para a Gigoga, porém, o valor obtido a partir da torta deslignificada a 120 ºC foi de 0,167 g/L, similar ao valor identificado na caracterização da biomassa (0,16 g/L).

3.2.4 Fermentação do hidrolisado hemicelulósico

As concentrações de glicose acumulada ao longo do tempo foram subtraídas do total acumulado para determinar a concentração de glicose consumida pela levedura. Apresentam-se os resultados encontrados nas Tabelas 13, 14 e 15.

Tempo (horas)	Dióxido de carbono emitido acumulado (g/L)	Glicose a ser consumida (g/L)	Etanol formado acumulado (g/L)
0	0,00	12,66	0,00
24	0,73	11,16	0,76
48	2,33	7,88	2,44
72	4,75	2,94	4,97
75	6,19	0,00	6,47

Tabela 13. Concentrações referentes à fermentação de 25 % de hidrolisado hemicelulósico

Tempo (horas)	Dióxido de carbono emitido acumulado (g/L)	Glicose a ser consumida (g/L)	Etanol formado acumulado (g/L)
0	0,00	15,68	0,00
24	1,17	13,30	1,22
48	3,29	8,95	3,44
72	6,13	3,15	6,40
75	7,67	0,00	8,02

Tabela 14. Concentrações referentes à fermentação de 50 % de hidrolisado hemicelulósico

Tempo (horas)	Dióxido de carbono emitido acumulado (g/L)	Glicose a ser consumida (g/L)	Etanol formado acumulado (g/L)
0	0,00	17,13	0,00
24	2,06	12,91	2,16
48	5,96	4,94	6,23
51	8,38	0,00	8,76

Tabela 15. Concentrações referentes à fermentação de 75 % de hidrolisado hemicelulósico

3.2.5 Fermentação dos hidrolisado celulósico

As concentrações de CO_2 emitido, de glicose a ser consumida e de etanol formado acumulado foram calculados e são apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tempo (horas)	Dióxido de carbono emitido acumulado (g/L)	Glicose a ser consumida (g/L)	Etanol formado acumulado (g/L)
0	0,00	20,07	0,00
24	0,63	18,79	0,65
48	2,35	15,26	2,46
72	4,81	10,23	5,03
96	8,04	3,62	8,41
99	9,81	0,00	10,26

Tabela 16. Concentrações da fermentação de 25 % de hidrolisado celulósico

Tempo (horas)	Dióxido de carbono emitido acumulado (g/L)	Glicose a ser consumida (g/L)	Etanol formado acumulado (g/L)
0	0,00	22,46	0,00
24	0,87	20,67	0,91
48	3,79	14,70	3,96
72	8,35	5,37	8,73
75	10,98	0,00	11,48

Tabela 17. Concentrações da fermentação de 50 % de hidrolisado celulósico

Tempo (horas)	Dióxido de carbono emitido acumulado (g/L)	Glicose a ser consumida (g/L)	Etanol formado acumulado (g/L)
0	0,00	18,28	0,00
24	0,90	16,45	0,94
48	3,31	11,51	3,46
72	6,87	4,22	7,19
75	8,94	0,00	9,34

Tabela 18. Concentrações da fermentação de 75 % de hidrolisado celulósico

Observam-se resultados coerentes com o esperado, havendo consumo de glicose e produção de CO_2 e etanol. Observa-se também o aumento da concentração inicial de glicose em cada meio de acordo com o percentual de hidrolisado utilizado.

4 I CONCLUSÕES

A caracterização química da Gigoga (*Eichhornia crassipes*) gerou como resultados os valores de 7,6 % de hemicelulose, 15,21 % de celulose e 64,17 % de lignina. Os teores de carboidratos foram muito baixos, fazendo com que o teor de lignina fosse elevado, demonstrando um comportamento não esperado. A obtenção desses resultados pode ter sido influenciada pelo emprego de ácido mais diluído do que o necessário na etapa de hidrólise, fazendo com que não houvesse uma despolimerização eficiente.

A etapa de pré-tratamento é crucial para a definição da composição da biomassa que será levada para as próximas etapas. Obteve-se como resultado do pré-tratamento, a partir de 502,19 g de biomassa, 950 ml de hidrolisado hemicelulósico e 572,73 g de celulignina, cuja concentração de açúcares redutores totais obtida foi de 0,504 g/L, sendo seu valor de referência igual a 0,605 g/L.

No fracionamento da celulose, partindo-se de 191,06 g de torta proveniente da deslignificação a 120 °C, obtiveram-se 500 ml de hidrolisado celulósico com concentração de glicose de 0,167 g/L e, a partir de 166,58 g de torta gerada pela deslignificação a 100 °C, 420 ml com concentração de glicose de 0,091 g/L, evidenciando forte influência da temperatura nesta etapa.

Para o hidrolisado hemicelulósico, na proporção de 25 %, a fermentação foi realizada durante 4 dias consumindo 12,66 g/L de glicose e formando 6,47 g/L de etanol;

na proporção de 50 % de hidrolisado, fermentaram-se 15,68 g/L de glicose produzindo 8,02 g/L de etanol em 4 dias; e na proporção de 75%, em 3 dias, houve a conversão de 17,13 g/L de glicose a 8,76 g/L de etanol. Em relação ao hidrolisado celulósico temos que para o meio com 25 %, em 5 dias, fermentaram-se 20,07 g/L de glicose formando 10,26 g/L de etanol; para 50 % converteram-se 22,46 g/L de glicose em 11,48 g/L de etanol em 4 dias; e para 75 % de hidrolisado consumiram-se 18,28 g/L de glicose formando 9,34 g/L de etanol. Os resultados da fermentação foram bem satisfatórios, apresentando uma conversão média de 50 %.

AGRADECIMENTOS

UFRJ, CNPq, CAPES, FAPERJ.

REFERÊNCIAS

ANP. **Etanol**. 2019. Disponível em: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol.

BEN Interativo. Rio de Janeiro, (2020). Disponível em: http://shinyepe.brazilsouth.cloudapp.azure.com:3838/ben/.Acesso em: 04/08/2022.

BNDES e CGEE. Bioetanol de Cana-de-açúcar. Energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: (2008) BNDES & CGEE, Bioetanol de Cana-De-Açúcar para o Desenvolvimento Sustentavel | PDF | Biocombustível | Cana de Açúcar (scribd.com). Acesso em: 20 de julho de 2022.

CARVALHO, L.G. Produção de biocombustíveis a partir da biomassa de dendê. Dissertação de mestrado, Programa de tecnologia de processos químicos e bioquímicos, da Escola de Química. UFRJ, Brasil, 2009.

EIA. Annual energy outlook 2020 with projections to 2050. **US Energy Information Administration**. 2020.

MANOCHIO, CAROLINA. Produção de bioetanol de cana de açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, MG, 2014.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicilic acid reagente for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428. 1959.

MOTA, F. A. S. *et.al*. Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão. **Revista GEINTEC**. Vol. 5/n. 4/ p.2511-2525. São Cristóvão – SE. 2015.

MUSSATO, I.S. & ROBERTO, I.C, 2002. Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. v. 28, p. 24-39. 2002.

SANTANA, CARLOS A.M. et al. Biomassa para Química Verde. **Embrapa Agroenergia**, Brasília, 2013. 196 p.; il. color. ISBN: 978-85-7035-230-9.

SANTOS, FERNANDO A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Quimica nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2021.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 3. ed. Inglaterra: **Engineering Tribology**, 2005.

UDOP - União Nacional da Bioenergia. Etanol registra recorde histórico de consumo no Brasil, São Paulo. 2020. Disponível em: https://www.udop.com.br/noticia/2020/02/04/etanol-registra-recorde-historico-de-consumo-no-brasil.html

VERVERIS, C.; Georghiou, K.; Danielidis, D.; Hatzinikolaou, D.G.; Santas, P.; Santas, R.; Corleti, V. Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. **Bioresource Technology**, 98: 296–301, 2007.

VIANA, LETÍCIA DOS SANTOS. Avaliação do Potencial dos Resíduos Lignocelulósicos da Indústria de Celulose para a Produção de Bioetanol de Segunda Geração via Rotas Químicas. Trabalho de conclusão de curso de Graduação em Engenharia Industrial - Escola de Química/UFRJ, 2017.

CAPÍTULO 9

BIOMASSA DE MAÇÃ COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE Cu(II), Fe(II) E Ni(II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Data de aceite: 01/09/2022

Alexandre Gomes
http://lattes.cnpq.br/1742448164560880

Aline Raiza Aparecida Ribeiro
http://lattes.cnpq.br/569999208436621

Aline Rocha Borges
http://lattes.cnpq.br/4139745508738442

RESUMO: Embora os metais potencialmente tóxicos estejam naturalmente presentes nos efluentes aquáticos, a ação antropogênica tem contribuído para que a presença dos metais esteja cada vez mais intensa nos corpos hídricos. Os métodos convencionais de tratamento para este tipo de contaminação são muito eficientes, mas apresentam algumas desvantagens. A fim de otimizar e melhorar estes processos, pesquisas utilizando biomassa como biossorvente têm sido desenvolvidas nos últimos anos. Estes métodos são considerados seguros, possuem baixo custo e podem promover elevados níveis de remoção destes metais, além de ser uma forma sustentável de aproveitar os resíduos orgânicos gerados pela agroindústria, pois o processamento de frutas para produção de sucos e polpas gera entre 30 e 40% de resíduos agroindustriais. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo empregar a maçã gala (***Malus domestica Borkh***) na biossorção dos metais cobre, níquel e ferro em soluções aquosas. Análises em microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier revelaram que o bagaço da maça gala possui várias características desejáveis para biossorção. Os resultados mostraram que o tamanho da partícula do biossorvente não têm nenhum tipo de influência na capacidade biossorvente do material, após analisar os tamanhos 74, 210 e 354 µm de partícula. O material demostrou ser um excelente biossorvente, após a quantificação por espectrometria de absorção atômica com chama, observou-se uma redução na concentração dos metais de 79,6%, 78,8% e 98,6% respectivamente para o ferro, níquel e cobre.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorção, Maçã, Metais.

ABSTRACT: Although potentially toxic metals are naturally present in aquatic effluents, anthropogenic action has contributed to the increasingly intense presence of metals in water bodies. Conventional methods of treatment for this type of contamination are very efficient, but have some disadvantages. In order to optimize and improve these processes, research using biomass as a biosorbent has been developed in recent years. These methods are considered safe, have low cost and can promote high levels of removal of these metals, in addition to being a sustainable way to use the organic waste generated by the agroindustry, since the processing of fruits for the production of juices and pulp generates between 30 and 40% of agro-industrial waste. In this context, the present work aimed to use the gala apple (Malus domestica Borkh) in the biosorption of copper, nickel and iron metals in aqueous solutions. Scanning electron microscopy and Fourier transform infrared

spectroscopy analysis revealed that gala apple pomace has several desirable characteristics for biosorption. The results showed that the particle size of the biosorbent does not have any kind of influence on the biosorbent capacity of the material, after analyzing the particle sizes 74, 210 and 354 µm. The material proved an excellent biosorbent, after quantification by flame atomic absorption spectrometry, there was a reduction in the concentration of metals of 79.6%, 78.8% and 98.6% respectively for iron, nickel and copper.
KEYWORDS: Biosorption, Apple, Metals.

1 I INTRODUÇÃO

Algumas atividades industriais geram vários tipos de resíduos contendo materiais tóxicos. Dentre estes contaminantes, se destacam como um dos mais preocupantes, os metais potencialmente tóxicos, que são resíduos altamente perigosos para o meio ambiente. As atividades industriais responsáveis por estes tipos de efluentes são as indústrias têxtil, mineradora, metalúrgica e siderúrgica (FIGUEIRÊDO et al., 2021; PEREIRA, 2021; BARBOSA, 2019).

Os metais potencialmente tóxicos estão, naturalmente, presentes na água, embora a atividade vulcânica e o intemperismo de rochas sejam processos naturais, a ação antropogênica tem contribuído muito para que a presença destes poluentes em efluente aquáticos estejam presentes de maneira cada vez mais significativa (AGUIAR et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2019; SOUZA et al., 2018).

Os metais cobre, níquel e ferro são micronutrientes essenciais às plantas, à dieta humana e animal, pois facilitam o bom funcionamento do metabolismo e na regulação das funções celulares. Porém, em elevadas concentrações são nocivos; de modo geral, o excesso de micronutrientes nas plantas pode causar problemas no metabolismo vegetal, com comprometimento das funções metabólicas (DE LIMA FILHO, 2016). No corpo humano, o excesso de micronutrientes estão relacionados com náuseas, problemas gastrointestinais e até mesmo na síntese de espécies reativas de oxigênio que são tóxicas e lesam proteínas, lipídeos e DNA (GROTTO, 2008).

A fim de remover os metais potencialmente tóxicos dos efluentes, são utilizados processos químicos e físicos, tais como precipitação química, cristalização, coagulação, floculação, redução, troca iônica, ultrafiltração, eletrólise, eletrodiálise, osmose reversa e adsorção a substâncias inorgânicas. Porém, ao aplicar estes processos muitas desvantagens são apontadas, como a remoção incompleta dos metais, o gasto excessivo de reagentes e energia, a geração de subprodutos ou resíduos tóxicos, além dos custos elevados (KAPPOR, 1995; SAG, 1995; BARBOSA, 2019; CORRÊA, 2021; DOS REIS et al., 2022).

A fim de minimizar estes efeitos, pesquisas utilizando biomassa têm sido desenvolvidas nos últimos anos com objetivo de otimizar e melhorar o processo de remoção destes metais. Esse processo se constitui na utilização da biomassa para a

adsorção de compostos por meio de interações físico-químicas entre os grupos funcionais na superfície do biossorvente (Volesky, 2001). Esses processos são considerados seguros, de baixo custo, o material pode ser reutilizado, podem apresentar seletividade e podem promover elevados valores de adsorção de contaminantes (DA SILVA, 2014), além de ser uma alternativa sustentável para o aproveitamento da matéria orgânica gerada pela agroindústria.

Calcula-se que o processamento de frutas para produção de sucos e polpas gera entre 30 e 40% de resíduos agroindustriais (Martins, 2002), o que sugere a necessidade de estudos que viabilizem a utilização destes resíduos aplicando tecnologias mais eficientes e econômicas e que visem a sustentabilidade local.

Neste contexto, o emprego da maçã gala (***Malus domestica Borkh***) como biossorvente se torna um atrativo campo de aplicação, pois é uma biomassa de fácil obtenção. A maçã é uma fruta amplamente cultivada na região sul do Brasil, o estado de Santa Catarina é o maior produtor do país, o qual possui mais 50% da área plantada (RIZZON et. al, 2005). O município de Palmas/PR é um grande produtor de maçãs, sendo reconhecido nacionalmente por essa característica. Além disso, a maçã possui vários grupos funcionais essenciais para o processo de adsorção, os quais são oriundos da celulose, lignina, hemicelulose e pectina (FERTONANI, 2006). Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade do bagaço de maçã gala para a remoção dos metais cobre, níquel e ferro em soluções aquosas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparo do biossorvente

As maçãs utilizadas foram obtidas gratuitamente na unidade armazenadora frigoríﬁc da Companhia de Desenvolvimento Agropecuário do Paraná – CODAPAR, do município de Palmas/PR. O material adquirido não era apropriado para consumo e seria descartado. As maçãs foram cortadas com faca de aço inoxidável e trituradas utilizando um processador de alimentos Britânia BMP900P. Posteriormente, separou-se o bagaço processado do suco por filtração a vácuo. O bagaço foi lavado com água destilada e colocado em estufa durante 24 horas a 60 °C (BOAS, 2012). Após, o material foi moído em moedor de facas A11 Basic Mill. Visando investigar a influência do tamanho de partícula, o material foi peneirado em membranas de poliéster em três tamanhos 74, 210 e 354 μm.

2.2 Caracterização do biossorvente

A fim de verificar os sítios ativos presentes no material biossorvente, o material foi analisado por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier modelo Frontier (FTIR), Perkin Elmer. A estrutura superficial foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) modelo TM3000, Hitachi. Estas etapas foram realizadas na

Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Pato Branco.

2.3 As soluções

As soluções para o estudo da capacidade de biossorção foram feitas nas concentrações de 30 mg L^{-1} de sulfato de ferro, 30 mg L^{-1} de sulfato de níquel e 39 mg L^{1} de sulfato de cobre, todos os sais da marca Merck. As soluções foram feitas em triplicata e tiveram o pH ajustado para 5 utilizando solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1}.

2.4 A biossorção

A cada 25 mL de solução monoelementar foi adicionado 0,5 g de biomassa; o sistema ficou sob agitação constante a 200 rpm durante 180 minutos, a pH 5 e temperatura ambiente. Após, as soluções foram filtradas a vácuo e a quantificação do filtrado foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Pato Branco utilizando espectrômetro de absorção atômica com forno de chama acoplado (FAAS) modelo PinAAcle 900T, Perkin Elmer.

Após o tratamento estatística dos dados, foi avaliada a eficiência porcentual da remoção de cada metal segundo Souza et al. 2008.

$$R\% = [(C_i - C_f)\ 100] / C_i$$

Em que: C_i é a concentração inicial (mg L^{-1}); C_f a concentração final (mg $^{-1}$)

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do biossorvente

O espectro de FTIR apresentou os principais grupos funcionais existentes no bagaço de maçã. De acordo com a Figura 1, os principais picos encontrados no espectro foram estiramento em 3443 cm^{-1} que ocorreu devido à presença de hidroxilas constituintes dos polissacarídeos; intervalo de 2918 cm^{-1} indicando o estiramento axial da ligação –CH; pico médio em 1742 cm^{-1} representando o estiramento de C=O para ácidos carboxílicos alifáticos saturados. As bandas contempladas nas regiões 1210 cm^{-1}, 1161 cm^{-1} são próprias das ligações C-C e C-O. Estudos recentes Chand et al. (2014) mostram que o bagaço de maçã é rico em polifenóis, o que se confirmam com as bandas dos grupos hidroxilas (-OH) encontradas neste estudo. O bagaço de maçã também é rico em polissacarídeos, pectinas, celulose, hemicelulose e lignina e todos estes compostos apresentam os grupos funcionais como os determinados.

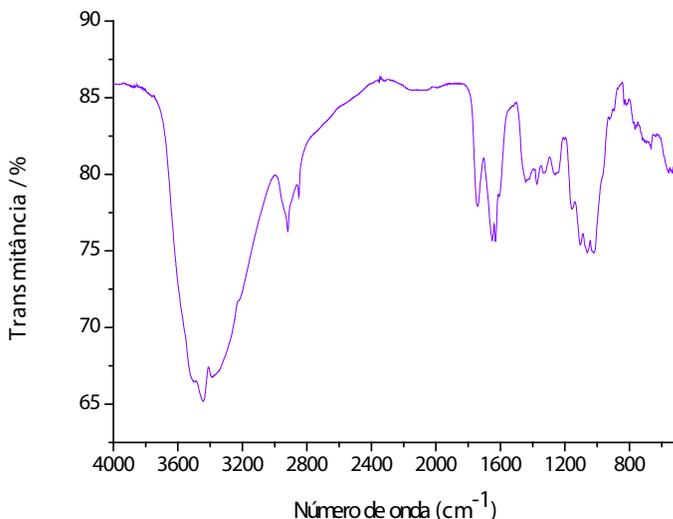



Figura 1. Espectro do bagaço de maçã obtido por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

3.2 Microscopia de varredura

A fim de reconhecer a morfologia do material biossorvente foi utilizada a MEV. As imagens da superfície do bagaço de maçã são apresentadas na Figura 2, ampliada 100 vezes. Observa-se uma superfície irregular, heterogênea com espaços vazios. Essas características das partículas biossorventes também foram observadas em outro trabalho, Boas (2012) confirma que conforme ocorre um aumento nos orifícios das partículas após técnicas de modificação, aumentando assim as irregularidades, há um aumento nos níveis de biossorção do íon cobre. Esses dados reforçam as informações obtidas por MEV para maçã. Portanto, estas características possibilitam afirmar que o material possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas presentes em águas contaminadas.

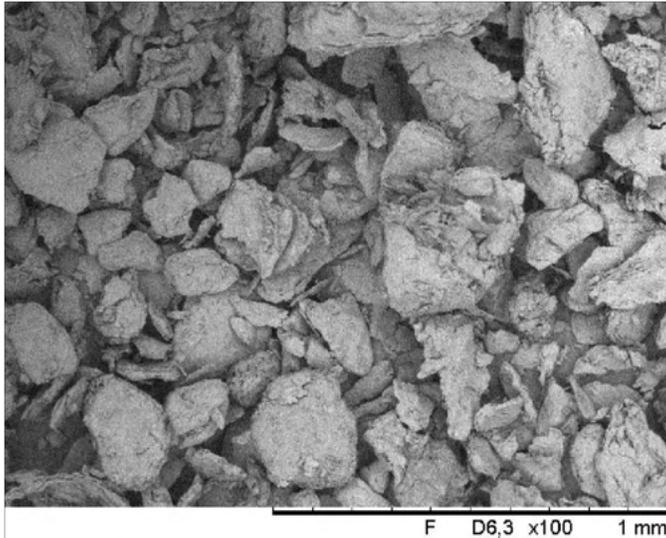



Figura 2. Imagem das partículas peneiradas a 354 µm do bagaço de maçã por Microscopia Eletrônica de Varredura ampliada 100x

3.3 Tamanho de partícula

Na literatura, vários estudos apresentam o tamanho da partícula biossorvente como um importante parâmetro operacional. Leusch et al. 1995, observaram um aumento nos níveis de biossorção com o aumento do tamanho da partícula biossorvente, na remoção de metais como cobre, cadmio, níquel e outros pelas algas marinhas ***sargassun fluitans*** e ***ascophylum nodosum***. Resultados semelhantes foram observados por Pino et. al 2013, que com a diminuição do tamanho da partícula biossorvente, observaram diminuição nos níveis de remoção dos metais Cd(II) e Cr(III), por pó de casca de coco (***cocos nucífera***). De forma geral, partículas maiores e que apresentam geometria esférica tendem a apresentar maiores níveis de remoção devido a uma transferência de massa muito maior do que as partículas que são menores, a diminuição dos níveis de biossorção com o tamanho do material biossorvente pode também indicar a destruição dos sítios de adsorção no material (COSSICH, 2000).

No entanto, há trabalhos cujo os resultados são completamente antagônicos ao exposto. Yamamura et. al 2007, observaram um aumento nos níveis de remoção de urânio em meio nítrico, com o a diminuição do tamanho de partícula do bagaço de cana-de-açúcar.

A fim de verificar essas possibilidades na capacidade de biossorção do material, o bagaço de maçã foi peneirado em três tamanhos distintos de membrana: 74, 210 e 354 µm e os resultados, bem como os desvios padrão podem ser visualizados no Gráfico 1. Quando realizado o teste ANOVA, os resultados mostraram que não houve diferença significativa de 95% (Ftabelado = 5,14; Fencontrado Fe = 3,24; Fencontrado Cu = 1,20; Fencontrado Ni =

4,04), portanto os três tamanhos de partícula possuem a mesma influência na biossorção dos metais; todos os testes foram realizados em triplicata.

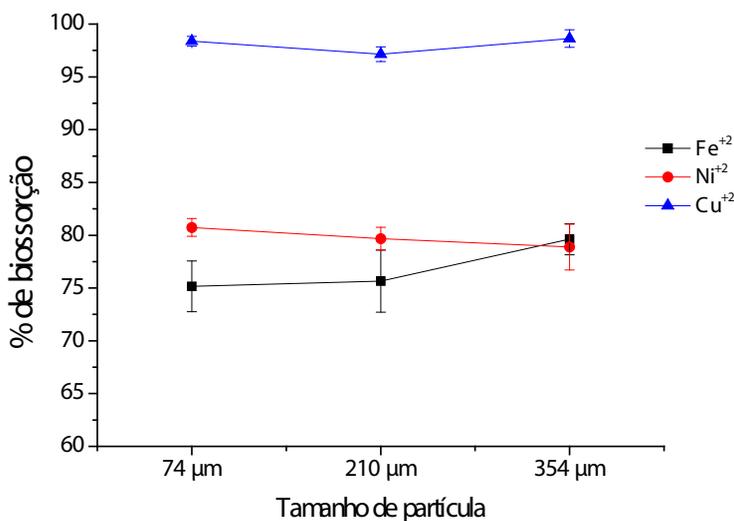



Gráfico 1. Influência no tamanho de partícula n biossorção de cobre, ferro e níquel utilizando bagaço de maçã

Esse resultado vai ao encontro do reportado por Salavery et al 2016, observaram que o tamanho de partícula não influenciou na adsorção de cromo hexavalente pela reação com biomassa residuária da produção de azeite de oliva; Módenes et al 2013, não observaram influência do tamanho de partícula biossorvente na remoção de Cd (II), Cu (II) e Zn (II), utilizando a macrófita ***Eicchornia crassipes***; Kuyucak e Volesky 1989, não constaram influência do tamanho da partícula biossorvente na remoção de Co (II) com alga marinha ***ascophylum nodosun.*** Portanto, a fim do melhor manuseio com as amostras foi utilizado, para o restante do estudo, o tamanho de partícula de 354 µm.

3.4 Avaliação da biossorção

A biossorção dos íons ferro, níquel e cobre utilizando bagaço de maça foi avaliada e os resultados podem ser vistos no Gráfico 2. Pode-se observar que os três íons obtiveram redução considerável quando comparada a concentração inicial. O íon cobre que no início apresentava concentração de 39 mg L^{-1} obteve ao final do experimento 0,5 mg L^{-1}, ao mesmo tempo que íons ferro e níquel apresentavam no início 30 mg L^{-1} ao final resultaram em 6,1 e 6,4 mg L^{-1}, respectivamente.

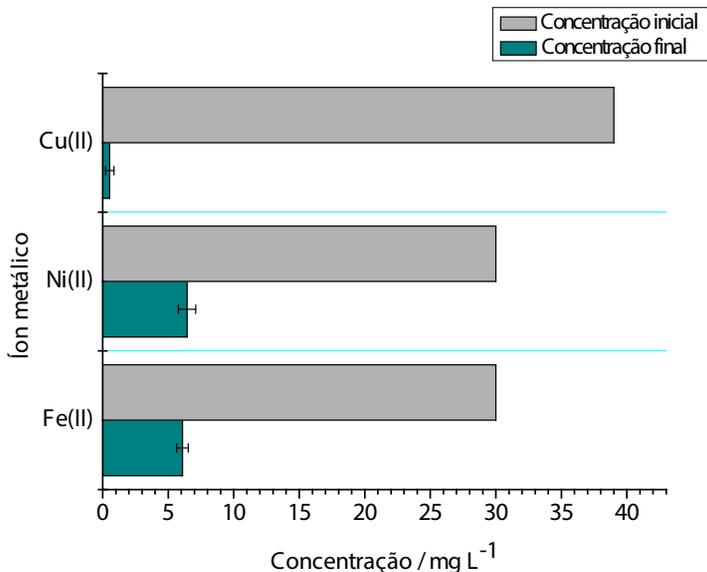



Gráfico 2. Biossorção dos íons cobre, ferro e níquel utilizando bagaço de maçã

Na Tabela 1 é apresentado a eficiência porcentual de remoção de cada íon metálico, bem como os desvios padrão; as análises foram realizadas em triplicatas. Pode-se observar que Fe(II) apresentou redução de 79,6%, Ni(II) 78,8% e Cu(II) 98,6% com desvios padrão de 1,5; 2,2 e 0,8 respectivamente. Este fator evidencia a grande capacidade do bagaço de maçã em biossorver íons metálicos. Quando comparado a eficiência de remoção dos três íons metálicos, o Cu(II) apresentou maiores porcentuais devido a provável dessorção dos demais. Tomando por base o objetivo inicial deste estudo, que é a remoção do contaminante metálico em águas, o bagaço de maçã obteve índices satisfatórios de remoção.

Íon metálico	**Eficiência porcentual de remoção ± desvio padrão**
Fe(II)	79,6 ± 1,5
Ni(II)	78,9 ± 2,2
Cu(II)	98,6 ± 0,8

Tabela 1. Eficiência porcentual de remoção dos íons cobre, ferro e níquel utilizando bagaço de maçã

Veras (2022), utilizando casca de coco verde como biomassa pré tratada com solução de NaOH menciona resultados satisfatórios na adsorção de íons cobre, obtendo uma remoção de 98,51% do íon metálico metal. De Sousa et al. (2021), obteve um percentual de 93% de remoção de íons cobre utilizando folhas de Comigo-ninguém-pode (Dieffenbachia seguine) como bioadsorvente. Moreira (2010) utilizando noz peçã moída

como bioadsorvente obtendo remoção de 46,2% de níquel em solução; Santos (2011) obteve 62% na remoção de íons ferro em solução utilizando como bioadsorvente escamas da pinha de araucária. As porcentagens de cobre, níquel e ferro apresentadas neste estudo utilizando bagaço de maçã como bioadsorvente se assemelham aos valores encontrados na literatura, mostrando-se ainda mais eficaz para alguns íons etálicos.

4 I CONCLUSÕES

A utilização do bagaço de maçã é uma alternativa potencial aos métodos tradicionais de descontaminação, apresentando níveis de biossorção de 98,6% para Cu(II), 78,9% para Ni(II) e de 79,6% para Fe(II). Um único método foi eficiente para os três metais, sem a necessidade de modificações e nem mesmo de rigoroso controle de tamanho de partícula. O fruto não necessita de tratamentos químicos de ativação ou modificação, podendo assim ser facilmente aplicado na remoção de íons metálicos, contribuindo assim para o reaproveitamento e redução de perdas de recursos naturais.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. G. S. de, **Avaliação da contaminação potencial por metais em solos e sedimentos na região da Mina Morro do Ouro, Paracatu-MG**. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018.

BARBOSA, T. H. C. **Remoção de metais pesados de efluente de galvanoplastia por meio de precipitação e membranas líquidas emulsionadas**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, j.; JUNIOR, G.C.A.; TARLEY, T.R.C.; DRAGUNSKI, C.D.;Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012.

CHAND, P.; SHIL, A.; PAKADE, B. Y.;Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: mechanism, kinetics, and thermodynamics. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 90, p. 8-16, 2014.

CORRÊA, N. S. **Avaliação dos métodos de remoção de metais pesados (Pb, Cd e Ni) por bioadsorção em efluentes contaminados**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2021.

COSSICH, E.S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C.R.G; FILHO, L.C.; RAVAGNANI, T.M.K.; Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed Sargassum sp. in a fixed-bed column. Adsorption, v. 10, n. 2, p. 129-138, 2004.

DA SILVA, J.L.B.C.; PEQUENO, O.T.B.L.; ROCHA, L.K.S.; ARAÚJO, E.C.O.; MARCIEL, T.A.R.; BARROS, A,J,M.; Biossorção de metais pesados: uma revisão. Revista Saúde & Ciência Online, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

DE LIMA FILHO, O. F. **Toxicidade de micronutrientes em sorgo-sacarino: diagnose visual**. Circular Técnica, EMBRAPA, p. 1-10, 2016.

DE SOUSA, F.; DE SOUSA, J.S.; DA SILVA , A.G.; MARQUES, D.I.D.; QUIRINO,M.R.;LUCENA, G.L.; Utilização das folhas de comigo-ninguém-pode (Dieffenbachia seguine) como bioadsorvente para a remoção de íons metálicos. Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza, v. 5, p. 6, 2021.

DOS SANTOS, G.R.; MENEZES, J.P.; MAIA, L.C.; SANTIAGO, A. F.; SILVA, G.A.; Avaliação de metais em sedimentos de fundo de rio e uso e ocupação do solo por meio de abordagem multivariada. 30° Congresso ABES, 2019

FERTONANI, H. C. R. **Estabelecimento de um modelo de extração ácida de pectina de bagaço de maçã**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

FIGUEIRÊDO, S.S.M.; PINTO, L.A.; OLIVEIRA, L.S.; MENEZES, J.M.C.; FILHO, F.J.P.; Panorama das indústrias galvânicas de Juazeiro do Norte, Ceará: com ênfase nos teores de metais-traço nos efluentes e resíduos sólidos. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 26, p. 1111-1121, 2021.

GROTTO, H. Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. **Revista Brasileira de Hematologia e hemoterapia**, v. 30, n. 5, p. 390-397, 2008.

KAPPOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption—an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v. 53, n. 3, p. 195-206, 1995.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Accumulation of cobalt by marine alga. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 33, p. 809-814, 1989.

LEUSCH, A.; HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 62, n. 3, p. 279-288, 1995.

MARTINS, C. R.; FARIAS, R. de M. Produção de Alimentos x Desperdício: Tipos, Causas e Como Reduzir Perdas na Produção Agrícola - Revisão. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia** - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, v. 9, n. 1, p. 20-32. 2002.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA – QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; CORBA, C.E.; LEICHTWEIS, W.A.; MORA, N.D.; Remoção dos metais pesados Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita Eicchornia crassipes. Rem: Revista Escola de Minas,   . 66, n. 3, p. 355-362, 2013.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

PEREIRA, J. G. **Levantamento dos níveis de metais pesados em águas brasileiras: uma visão toxicológica**. Monografia (Graduação em Farmácia) - Escola de Farmácia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2021.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos–estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, n. 1, p. 57-63, 2013.

REIS, J. M. dos; AGUIAR, A. B. S.; FREITAS, G.; VASSOLER, V. C.; BARROS, G. V. L.; SANTOS, G. E.; RAMIREZ, I.; RODRIGUEZ, R. P. Técnicas de remoção de metais de águas residuárias: uma revisão de literatura. **Research, Society and Development,** v. 11, n. 2, p. e5251126100, 2022.

RIZZON, L. A.; BERNARDI, J.; MIELE, A. Características analíticas dos sucos de maçã Gala, Golden Delicious e Fuji. **Food Science and Technology**, v. 25, n. 4, p. 750-756, 2005.

SAG, Y.; KUTSAL, T. Copper (II) and nickel (II) adsorption by Rhizopus arrhizus in batch stirred reactors in series. **The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 58, n. 3, p. 265-273, 1995.

SALAVERY, I. B.; DOS SANTOS, F. A.; FRANKENBERG, C. L. C. Uso de resíduos da produção de azeite de oliva como biossorventes de cromo hexavalente. **Revista Liberato**, v. 17, n. 27, p. 35-48, 2016.

SANTOS, F. A. dos; PIRES, M. J. R.; CANTELLI, M. Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da Araucaria angustifolia. **Revista Escola de Minas**, v. 64, p. 499-504, 2011.

SOUZA, A. K. R.; MORASSUTI, C. Y.; DEUS, W.B.; Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. Acta Biomedica Brasiliensia, v. 9, n. 3, p. 95-106, 2018.

DE SOUZA , J. I.; SCHOENLEN- CRUSIUS, I. H.; PIRES- ZOTTARELLI, C.L.A.; SCHOENLEN, N.C.; Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de Saprolegnia subterranea (Dissmann) RL Seym. e Pythium torulosum Coker & P. Patt.(Oomycetes). Acta Botanica Brasilica, v. 22, n. 1, p. 217-223, 2008.

VERAS, T. A. **Avaliação do potencial da casca do coco verde pré-tratada com NAOH na remoção de íons de cobre**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next centu . **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001.

YAMAMURA, A. P. G. **Aplicação de nanotecnologia no meio ambiente: biossorvente magnético na remoção de urânio**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CAPÍTULO 10

FOTODEGRADAÇÃO DO 17α-ETINILESTRADIOL SOB CRISTAIS DE WO_3 SUPORTADOS EM SBA-15 ATIVADOS POR LUZ POLICROMÁTICA

Data de aceite: 01/09/2022
Data de submissão: 08/07/2022

Antonio Ferreira Soares Filho
Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0002-7556-894X

Luis Fernando Guimarães Noleto
Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0002-8146-4194

Vitória Eduardo Mendes Vieira
Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0001-9889-3801

Renato Pereira de Sousa
Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0002-8100-258X

Geraldo Eduardo da Luz Junior
Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0003-4950-6742

RESUMO: O 17α-Etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético amplamente utilizado no tratamento de diversas doenças ginecológicas, porém é resistente à degradação química e biológica, o que favorece o seu acúmulo no meio ambiente, promovendo efeitos ecotoxicológicos em diversas espécies. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a fotodegradação do EE2 em solução aquosa, contendo trióxido de tungstênio (WO_3) puro e suportado em sílica mesoporosa SBA-15 como catalisadores, irradiados por luz ultravioleta (UV). Os resultados da investigação estrutural realizada por difração de raios-X, espectroscopia Raman e de infravermelho revelaram que tanto as partículas puras de WO_3 quanto os sólidos impregnados, apresentaram uma mistura de fases e modos vibracionais ativos característicos de ambas as fases. Além disso, esses materiais apresentaram absorção de energia na região do UV, com valores de energia de banda proibida variando de 2,60 a 3,90 eV. Finalmente, os resultados dos testes fotocatalíticos revelaram que o WO_3 e WO_3-SBA-15 (10) apresentaram atividades fotocatalíticas semelhantes, com taxas de degradação de 99 e 88%, respectivamente, durante 270 min.

PALAVRAS-CHAVE: WO_3, SBA-15, WO_3-SBA-15, 17α-etinilestradiol, Fotodegradação.

PHOTODEGRADATION OF 17α-ETHINYLESTRADIOL UNDER WO_3 CRYSTALS SUPPORTED ON SBA-15 ACTIVATED BY POLYCHROMATIC LIGHT

ABSTRACT: 17α-Ethinylestradiol (EE2) is a synthetic estrogen widely used in the treatment of several gynecological diseases, but it is resistant to chemical and biological degradation, which favors its accumulation in the environment, promoting ecotoxicological effects in several species. This work was carried out to evaluate the photodegradation of EE2 in an aqueous solution, containing pure tungsten trioxide (WO_3) and supported on SBA-15 mesoporous silica as

catalysts, irradiated by ultraviolet light (UV). The results of the structural investigation carried out by X-ray diffraction, raman, and infrared spectroscopy revealed that both the pure WO_3 particles and the impregnated solids showed a mixture of phases and active vibrational modes characteristic of both phases. In addition, these materials showed energy absorption in the UV region, with band gap energy values ranging from 2.60 to 3.90 eV. Finally, the results of the photocatalytic tests revealed that WO_3 and WO_3-SBA-15 (10) showed similar photocatalytic activities, with degradation rates of 99 and 88%, respectively, during 270 min.
KEYWORDS: WO_3, SBA-15, WO_3-SBA-15, 17α-ethynilestradiol, Photodegradation.

1 I INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, têm sido discutido importantes questões em relação à presença de produtos farmacêuticos poluentes na água, como o impacto ambiental e possíveis danos à flora e à fauna presentes em sistemas aquáticos (CABAN; STEPNOWSKI, 2021; NARAYANAN et al., 2022; VINAYAGAM et al., 2022). Dentre esses produtos podem se destacar a classes dos desreguladores endócrinos (DEs), em especial o estrogénio sintético 17α-etinilestradiol (EE2), um fármaco que pode ser utilizado na medicina humana para tratamento de vários distúrbios ginecológicos, e seu maior uso se dá por meio de contraceptivos orais (KLAIC; JIRSA, 2022).

Geralmente, o EE2 assim como os outros DEs, é bastante resistente à degradação química e biológica, dessa forma, acumula-se no meio ambiente gerando uma série de efeitos ecotoxicológicos em várias espécies (GOMES, 2021). Estudos realizados em lagos do Canadá mostraram que concentrações na faixa 5-6 ng L^{-1} desse fármaco, resultou na extinção de populações inteiras de peixes, porque essa substância induz a vitelogenina em peixes machos, causando mudança sexual e levando à redução na fertilidade desses animais (KIDD et al., 2007; MALSAWMDAWNGZELA; TIWARI, 2022).

Com isso, na tentativa de remediar os problemas da contaminação de aquíferos por esses poluentes, têm se empregado dentre diversos processos oxidativos, a Fotocatálise Heterogênea (HU et al., 2022; ZARE et al., 2021). Esse processo acontece a partir da absorção de radiação solar ou artificial na superfície de um sólido, normalmente um semicondutor, promovendo os seus elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando assim sítios que oxidam os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e que reduzem metais dissolvidos ou outras espécies presentes (CHAUHAN et al., 2022; LITTER, 1999).

Nesse contexto, os óxidos semicondutores são bastante usados em fotocatálise heterogênea, como o trióxido de tungstênio (WO_3) (DUTTA et al., 2021; SHANDILYA et al., 2022). Este, é um polimorfo e pode ser observado sob diferentes arranjos cristalinos com redes monoclínica, ortorrômbica, hexagonal, tetragonal ou cúbica, sendo que a mudança de uma fase para outra também está relacionada a temperatura de processamento à qual o material é submetido (LIANG; CHANG, 2019; NETO, 2018).

Além dessas características, o WO_3 apresenta uma estreita energia de banda proibida (2,6 eV), permitindo absorção de luz visível em comprimentos de onda inferiores a 480 nm (ABREU, 2018; LIAO et al., 2021). Entretanto, este material possui algumas limitações como uma elevada taxa de recombinação dos pares elétrons/buracos, baixa área superficial e quando em meio aquoso as suas partículas podem se aglomerar, resultando na queda na atividade catalítica (NAJAFI-ASHTIANI; BAHARI; GHASEMI, 2016; YAO et al., 2021).

Estudos anteriores relatam a incorporação do WO_3 em suportes adequados, como as peneiras moleculares SBA-15, a fim de superar tais dificuldades (KUMARAVEL et al., 2021; SOARES FILHO et al., 2018). A SBA-15 é uma estrutura de mesoporos unidimensionais altamente ordenados e interligados por microporos, elevado diâmetro médio de poros, grande área de superfície, bem como uma grande estabilidade térmica e hidrotérmica, fatores estes, que contribuem significativamente para melhoria de resultados catalíticos (LARKI; SAGHANEZHAD; GHOMI, 2021; LIMA et al., 2020; VERMA et al., 2020).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas das partículas de WO_3-SBA-15 preparadas à 500 ºC, na degradação do 17α-etinilestradiol (EE2) sob radiação de luz policromática. Além disso, têm-se esse estudo como um recorte da pesquisa elaborada inicialmente por SOARES FILHO et al. 2018.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Reagentes

Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%), tungstato de sódio dihidratado ($Na_2WO_4·2H_2O$, Aldrich, 98%), pluronic P-123 (Aldrich), ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%), álcool etílico (Dinâmica, 95%), 17α-etinilestradiol (Aldrich, 98%) e água deionizada.

2.2 Síntese do WO_3

As nanopartículas de WO_3 foram preparadas pelo método de co-precipitação. Para isso, 30-50 mL de HCl (6 mol L^{-1}) foi gotejado lentamente em um béquer contendo 100 mL da mistura reacional composta por 0,4928 g de $Na_2WO_4·2H_2O$ e 0,5002 g de $H_2C_2O_4$. Esse sistema foi mantido sob constante agitação e com a temperatura variando de 5 a 10 °C. Por fim, o material precipitado foi seco à 60 °C e posteriormente, submetido a tratamento térmico por 4 h na temperatura de 500 °C.

2.3 Síntese da SBA-15

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi obtida pelo método hidrotérmico elaborado por (ZHAO et al., 1998), o qual utilizou as seguintes proporções molares: 1,000 (TEOS): 0,015 (P-123): 2,750 (HCl): 166,0 (H_2O). Inicialmente, dissolveu-se o P-123 em uma solução

de H_2O e HCl, essa mistura formada foi mantida a 40 °C por 2 h sob agitação constante. Após esse período, o TEOS foi adicionado ao sistema e essa solução reacional foi mantida nas mesmas condições por mais 24 h. Em seguida, o gel formado foi transferido para um frasco de teflon, este foi adicionado em uma altoclave e submetido ao tratamento em forno tipo estufa com a temperatura de 100 °C por 48 h. O produto obtido foi filtrado e lavado com álcool etílico e, depois de seco, foi calcinado a 500 °C por 4 h, para remoção de materiais orgânicos.

2.4 Sínteses do WO_3-SBA-15

Os sólidos WO_3-SBA-15 foram sintetizadas pelo método proposto por (ARAÚJO et al., 2016). Inicialmente, misturou-se o P-123, H_2O e HCl, e essa solução reacional foi mantida a 40 °C por 2 h. Em seguida, adicionou-se ao sistema *X* mols de WO_3 (*X* = quantidade necessária para obter as razões molares Si/W de 10, 25 e 50) e a solução foi mantido a 40 ºC sob agitação por mais 2 h. Na próxima etapa, adicionou-se o TEOS e a mistura resultante foi mantida por 24 h. O gel formado foi transferido para um frasco de teflon, este foi adicionado em uma altoclave e submetido ao tratamento em forno tipo estufa com a temperatura de 100 °C por 48 h. Finalmente, o material foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado a vácuo e lavado com álcool etílico e calcinado a 500 °C por 4 h. As amostras obtidas foram denominadas de WO_3-SBA-15 (10), WO_3-SBA-15 (25) e WO_3-SBA-15 (50).

2.5 Ensaios fotocatalíticos

Os testes de fotodegradação foram realizados utilizando 1,2 mg dos catalisadores (previamente ativados a 300 ºC durante 3 h) que foram dispersos por ultrassom em 100 mL de solução de EE2 ($1x10^{-5}$ mol/L). Para avaliar o equilíbrio de adsorção, a suspensão contendo o catalisador/EE2 foi mantida sob agitação contínua (sem luz) durante 30 minutos, à temperatura de 25 ºC. Depois desse tempo, a solução reacional foi irradiada por um sistema contendo 3 lâmpadas de mercúrio Ultravioleta (20 W; λ=254 nm), distantes 37 cm do reator catalítico, por até 270 min. Durante intervalos de tempos periódicos foram coletadas alíquotas de 3 mL, centrifugadas a 100 rpm e analisadas no espectrofotômetro de UV-Vis.

A porcentagem de degradação (taxa de degradação) do EE2, sob influência dos fotocatalisadores puros e da junção WO_3-SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25 e 50) foi calculada usando a Equação (1):

$$Taxa\ de\ degradação\ (\%) = C_0 - \frac{C}{C_0} \times\ 100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

onde C_0 e C são a concentrações de EE2 no tempo inicial e em cada intervalo durante irradiação.

2.6 Caracterizações

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram obtidos pelo método do pó (nas faixas 2θ de 0,5-5° e 10-80°) no equipamento da Shimadzu (XRD 6000) com fonte de radiação de CuKα (λ = 0,15406 nm), filtro de níquel, operando com 30 kV e 30 mA em velocidade de 0,5°/min^{-1}. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm, com laser de He-Ne (532 nm) e potência de incidência de 20 mW, na região de 300 a 3000 cm^{-1}.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro IRPrestige-21 da Shimadzu, na região de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 40. Os espectros de absorbância e reflectância dos sólidos foram obtidos no espectrofotômetro da Shimadzu (UV-2600) na faixa de 200-800 nm. O equipamento também foi programado no módulo de reflectânci difusa (DRS) para estimar os valores de energia de "*band gap*" (E_{gap}) dos sólidos, por meio das transformações matemáticas de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931).

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi usada para identificar as estruturas dos materiais e verificar o grau de ordem e desordem a longo alcance. A Fig. 1(a) apresenta os difratogramas em baixo ângulo (2θ na faixa de 0,5-5º) das amostras de SBA-15 pura e WO_3-SBA-15. É possível identificar em todas as amostras os sinais de difração relacionados aos planos (100), (110) e (200), que são característicos de materiais mesoporosos e bidimensionais com grupo espacial). Esses picos são atribuídos a fase do suporte tipo SBA-15, com boa uniformidade estrutural (SOARES FILHO et al., 2018; ZHAO et al., 1998). Além disso, a presença desses sinais em todas as amostras de WO_3-SBA-15 sugere que a incorporação das partículas de WO_3 não promoveu grandes mudanças ou destruição da estrutura mesoporosa do suporte (AZIZ et al., 2017; SOARES FILHO et al., 2018).

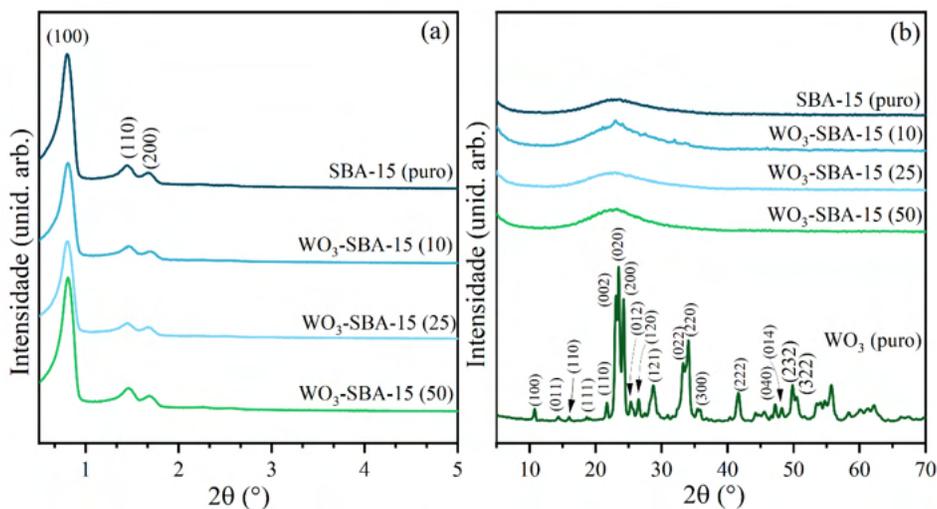



Figura 1. Padrões de DRX das amostras de WO_3, SBA-15 e WO_3- SBA-15 preparadas à 500 °C, medidas em baixo (a) e médio ângulo (b).

Os difratogramas em médio ângulo (2θ na faixa de 10-80º) de todas as amostras são apresentados na Fig. 1(b). É possível observar nos padrões de DRX das amostras de SBA-15 pura e WO_3-SBA-15 (com razões molares Si/W de 10, 25 e 50) a presença de um largo sinal acentuado em 22° (2θ) que é característico dos materiais à base de sílica amorfa (principal composição das paredes porosas da SBA-15) (COSTA et al., 2018; EL-NAHHAL et al., 2017; SOARES FILHO et al., 2018). Além disso, observou-se também nas amostras de WO_3-SBA-15 o aparecimento de sinais relacionados a fase do WO_3, a medida em que se aumentou a quantidade de tungstênio na razão molar Si/W. Em relação ao padrão de DRX da amostra de WO_3 puro, pode-se identificar sinais que são relacionados a uma mistura de fases do WO_3, isto é, monoclínica, triclínica e hexagonal (SONG et al., 2020). Esses resultados também foram observados no estudo realizado por SOARES FILHO et al. (2018), em que os mesmos materiais foram preparados e tratados termicamente em uma temperatura superior (600 ºC).

3.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Raman

Os espectros de FTIR das amostras de WO_3, WO_3-SBA-15 e SBA-15 preparadas à 500 ºC são apresentadas na Fig. 2(a-b). O espectro da amostra pura de WO_3 é mostrado na Fig. 2(a), em que as bandas localizadas em 814 e 767 cm^{-1} são atribuídas às deformações angulares (O–W–O), enquanto as bandas em 676 e 945 cm^{-1}, estão associadas à deformação angular (O–W–O). Além disso, é possível observar uma banda discreta em 409 cm^{-1} atribuída a deformação simétrica (W=O) (MUÑOZ-BOLAÑOS; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2021; PANG et al., 2012; PIRIYANON et al., 2021).

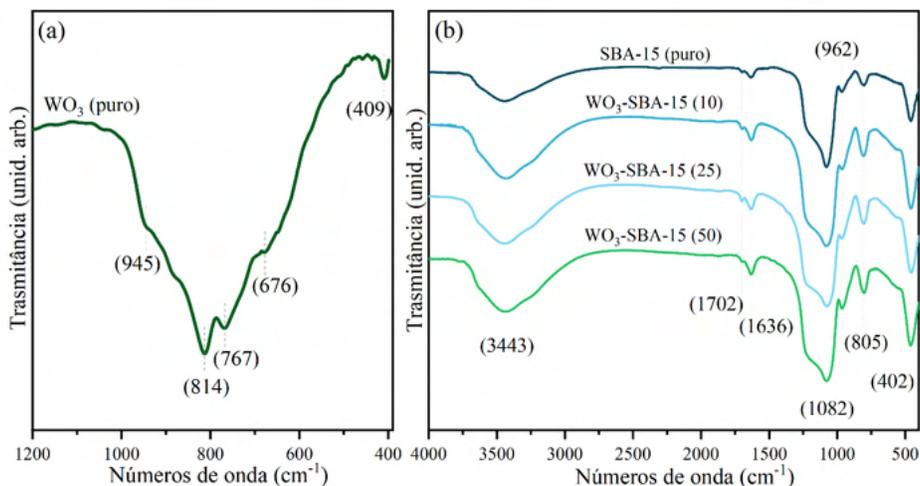



Figura 2. Espectros de FTIR da amostra de WO_3 (a), SBA-15 e WO_3-SBA-15(X) (b), preparadas à 500 °C.

Para a amostra pura de SBA-15 mostrada na Fig. 2(b), o espectro apresenta bandas largas acentuadas próximo de 1082 e 402 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento assimétrico e de flexão das ligações (Si–O–Si) (YUHUA et al., 2022). Já as bandas localizadas em 805 e 962 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de alongamento simétrico e de deformações angulares das ligações (Si–O–Si) (ARAÚJO et al., 2016; YUHUA et al., 2022). Já os espectros das amostras de WO_3-SBA-15 com razão molar Si/W = 10, 25 e 50, são apresentados também na Fig. 2(b).

As bandas acentuadas em 1082, 402, 805 e 962 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais simétricos das ligações (Si–O–Si) e às deformações angulares das ligações (Si–O–Si), respectivamente (ARAÚJO et al., 2016). Por outro lado, as bandas localizadas em 3443, 1702 e 1636 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração de alongamento e flexã das ligações (H–O–H) das moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais (ASSADULLAH et al., 2022; MUÑOZ-BOLAÑOS; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2021; PIRIYANON et al., 2021). Finalmente, notou-se por meio dos espectros, que a adição das partículas de WO_3 não promoveu mudanças significativas na estrutura do WO_3-SBA-15. Assim como, não foram observados modos vibracionais referentes a fases deletérias diferentes das já relatadas.

Os espectros Raman das amostras de WO_3 e SBA-15 são mostrados na Fig. 3(a). Assim como nos padrões de DRX, por meio desses espectros Raman foi possível notar a presença de diferentes fases relacionadas ao WO_3. As bandas localizadas próximas de 236, 321, 765 e 856 cm^{-1} são relacionadas a uma mistura das fases monoclínica e triclínica do WO_3, em que os dois primeiros sinais correspondem à vibração de flexão da ponte de oxigênio das ligações W–O–We os dois últimos são vibração de estiramento (ABBASPOOR;

ALIANNEZHADI; TEHRANI, 2021; SONG et al., 2020). Já banda em 136 cm^{-1} é referente a vibração de formação de ligações O–O. No caso das bandas menos intensas situadas em 122, 136, 183, 242 e 376 cm^{-1} são atribuídas à vibração de flexão das ligações W–O–W Em relação a fase hexagonal do WO_3, foi observada uma banda em 998 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico das ligações (W=O) (ABBASPOOR; ALIANNEZHADI; TEHRANI, 2021; HUIRACHE-ACUÑA et al., 2009; SONG et al., 2020). Contudo, é possível observar a ausência de bandas no espectro da SBA-15 pura, o que corrobora sua estrutura amorfa (COSTA et al., 2018).

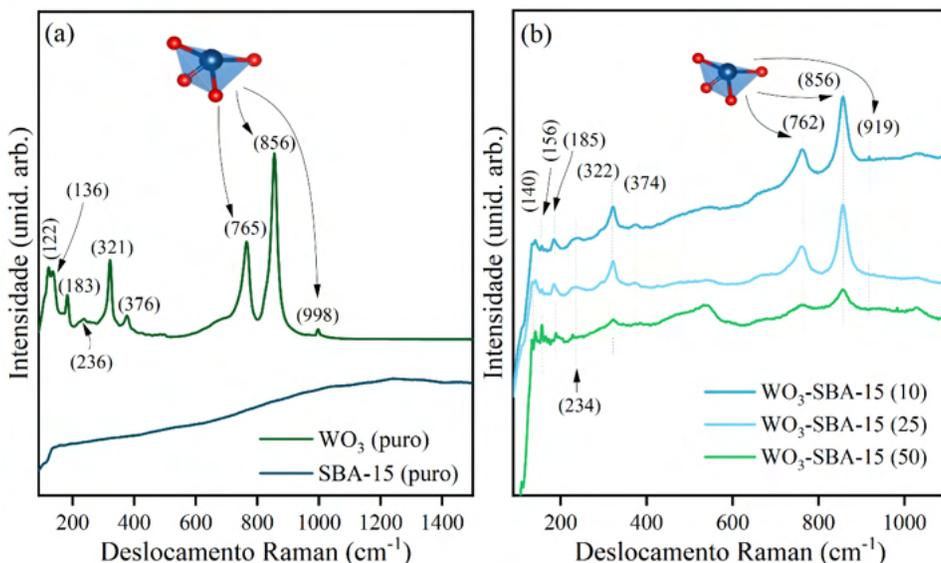



Figura 2. Espectros Raman das amostras de WO_3 e SBA-15 (a) e WO_3- SBA-15 (10, 25 e 50) (b), preparadas à 500 °C.

Por fim, os espectros Raman das amostras de WO_3-SBA-15 são apresentados na Fig. 2(b). Verifica-se que a intensidade dos sinais relacionados aos modos vibracionais aumenta suas intensidades conforme é adicionado mais conteúdo de WO_3 durante as etapas de impregnação. Assim, observa-se uma maior intensidade de sinais para os materiais nas seguintes proporções de Si/W: 10 > 25 > 50, estando de acordo com o estudo inicial proposto por SOARES FILHO et al. (2018). As badas identificadas nesses espectros são as mesmas relatadas anteriormente na Fig. 2(a), no entanto, esses modos apresentaram pequenos deslocamentos que sugerem uma interação entre o suporte SBA-15 e as partículas de WO_3 (SOARES FILHO et al., 2018; ZHANG et al., 2016).

3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

A região de absorção de energia das amostras fora obtida por meio de espectros

de absorbância na região do UV-vis, conforme apresentado na Fig. 4. É possível observar que as partículas puras de WO_3 absorve energia com comprimentos de onda inferiores a 450 nm (mostrado na Fig. 4(a)), o que já era esperado para esse material (ASSADULLAH et al., 2022).

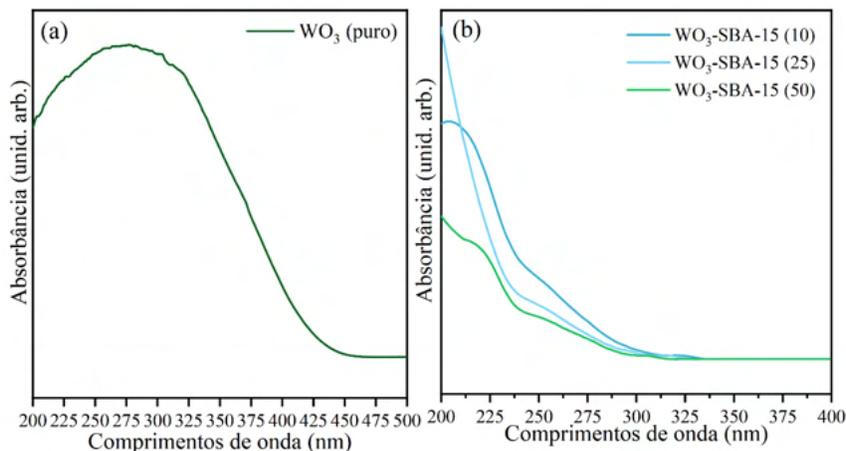



Figura 4. Espectros de absorbância das amostras de WO_3 (a) e WO_3-SBA-15 (b), tratadas à 500 °C.

No entanto, as amostras de WO_3-SBA-15 apresentaram absorção de energia numa região ainda menor, próxima de 325 nm, como mostrado na Fig. 4(b). Esse comportamento é resultado da combinação das partículas de WO_3 com o suporte SBA-15 (que apresenta uma absorção de energia extremamente baixa), resultando no aumento dos valores de energia de banda proibida (E_{gap}) desses materiais (SOARES FILHO et al., 2018).

De acordo com a literatura, o WO_3 é considerado um semicondutor que possuem transições indiretas, ou seja, valores de E_{gap} indireto. Dessa forma, o método de Kubelka-Munk foi empregado nesse estudo para estimar os valores de E_{gap} dos materiais (Besançon et al. 2016). Os valores estão disponíveis na Tab. 1 e são bem semelhantes aos relatados por SOARES FILHO et al. 2018.

AMOSTRA	E_{gap} (eV)
WO_3	2,60
WO_3-SBA-15 (10)	3,69
WO_3-SBA-15 (25)	3,73
WO_3-SBA-15 (50)	3,90

Tabela 1. Valores de E_{gap} (indireto) das amostras de WO_3 e WO_3-SBA-15.

Esses valores de E_{gap} permitem a utilização desses materiais como fotocatalisadores

em processos fotocatalíticos para a decomposição de poluentes orgânicos como o EE2, sob a influência da luz U .

3.4 Testes Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica de todos os materiais sintetizados foi avaliada na degradação da solução aquosa do hormônio EE2, conforme descrito na Seção 2.5. Verificou-se, nesse estudo, que a absorção máxima do EE2 é localizada próxima de 280 nm, sendo atribuída a absorção de energia dos anéis aromáticos que compõem o grupo fenólico (CARLSON et al., 2015; REN et al., 2016).

Inicialmente, foi possível observar na Fig. 5 que o teste de fotólise, isto é, procedimento realizado somente com a solução de EE2 sob influência da radiação UV (por 270 min), não apresentou altas porcentagens de degradação, sendo está de 4%. Esse resultado suporta a ideia de que o EE2 é um hormônio bastante estável e resistente a luz, além de ser considerado ideal para ser usado como molécula alvo em ensaios fotocatalíticos (SOARES FILHO et al., 2018).

Em seguida, realizou-se os testes empregando os materiais puros (SBA-15 e WO_3), conforme mostrado na Fig. 5. Nota-se, também, que a peneira molecular do tipo SBA-15 também apresentou baixas taxas de degradação (6%), assim como no teste de fotólise. Esse resultado indica, portanto, que o material em questão não apresenta sítios catalíticos disponíveis para degradar o EE2, o que já era esperado (COSTA et al., 2018; NOLETO et al., 2021).

Contudo, o uso das partículas puras de WO_3 resultou na degradação de 99% da solução de EE2, uma remoção quase completa. Esse bom desempenho fotocatalítico é derivado da formação dos pares elétron/buraco (e^- / h^+) nas bandas de valência e condução do semicondutor, ao ser irradiado por luz UV, que por sua vez irão interagir com as moléculas de água e oxigênio presentes no meio reacional, dando origem aos radicais hidroxila ($OH^{\cdot}$). Em sequência, as espécies $OH^{\cdot}$ interagem com as moléculas de EE2, convertendo-as em CO_2 e água ou até mesmo em moléculas menos nocivas (COSTA et al., 2018).

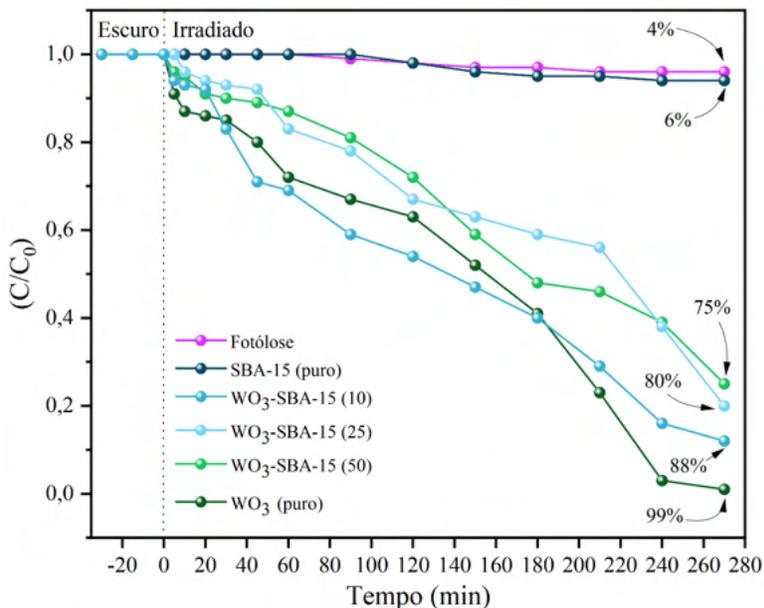



Figura 5. Curvas cinéticas dos ensaios fotocatalíticos realizados com e sem a presença dos fotocatalisadores WO_3, SBA-15 e WO_3-SBA-15.

As curvas cinéticas da Fig. 5 também apresentam os resultados dos testes fotocatalíticos realizados com as amostras de WO_3-SBA-15. Nesses casos, obteve-se as taxas de fotodegradação de 88, 80 e 75%, para as amostras sintetizadas com a razões molares Si/W de 10, 25 e 50, respectivamente.

A amostra de WO_3-SBA-15 (Si/W = 50) apresentou menor desempenho fotocatalítico, em relação às demais amostras com Si/W = 10 e 25, e esses resultados podem ser associados as propriedades ópticas desses materiais, uma vez que se notou uma relação proporcional envolvendo a razão molar de Si/W com os valores de E_{gap}. Outro fator observado é relacionado as propriedades estruturais, nota-se que a amostra com Si/W = 10 apresenta mais semelhanças com a amostra de WO_3 (puro), como pode ser observado pelos sinais mais evidentes dos padrões de DRX e dos espectros Raman.

Dessa forma, pode-se verificar que a taxa de degradação aumenta com o acréscimo de partículas de WO_3 no suporte SBA-15, o que corrobora com a ideia de que o suporte não apresenta uma boa atividade fotocatalítica quando usado de forma pura. Logo, toda a atividade fotocatalítica observada aqui é atribuída a formação de espécies oxidantes geradas na superfície das partículas de WO_3 que foram impregnadas na superfície do suporte, ao ser irradiado.

Além disso, as taxas de degradação obtidas para as amostras de WO_3 (puro) e WO_3-SBA-15 (10) são bem próximas, o que leva a ideia de que as partículas estão bem distribuídas na superfície do suporte, melhorando o desempenho desse fotocatalisador e,

possivelmente, poderiam contribuir para a reutilização desses materiais.

4 I CONCLUSÕES

A síntese do WO_3-SBA-15 foi realizada por uma rota rápida e simples, modificando apensas as razões molares de Si/W e empregando o tratamento de 500 ºC. As caracterizações mostraram que os cristais de WO_3 apresentaram uma mistura de fases cristalinas e a SBA-15 se apresentou como um material amorfo. Contudo, as amostras suportadas apresentaram características relacionadas aos dois materiais puros. Finalmente, a atuação dos fotocatalisadores a base de WO_3 e SBA-15 apresentaram uma resposta muito eficiente na degradação do hormônio sintético 17α-etinilestradiol, sendo que os cristais de WO_3 e o material com razão molar Si/W = 10 apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas com taxas de degradação de 99 e 88%, respectivamente, sob 270 min de radiação ultravioleta.

REFERÊNCIAS

ABBASPOOR, M.; ALIANNEZHADI, M.; TEHRANI, F. S. **Effect of solution pH on as-synthesized and calcined WO_3 nanoparticles synthesized using sol-gel method.** Optical Materials, v. 121, p. 111552, 2021.

ABREU, E. **Catalisadores de Ag/Nb_2O_5 imobilizados: uma alternativa para a degradação do 17aetinilestradiol em processo contínuo**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

ARAÚJO, M. M. et al. **Anatase TiO_2 nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior**. Applied Surface Science, v. 389, p. 1137–1147, 2016.

ASSADULLAH, I. et al. **Electronic structure, optical, photocatalytic and charge storage performance of WO_3 nanostructures**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 165, p. 110649, 2022.

AZIZ, M. A. A. et al. **Transesterification of croton megalocarpus oil to biodiesel over WO_3 supported on silica mesoporous-macroparticles catalyst**. Chemical Engineering Journal, v. 316, p. 882–892, 2017.

CABAN, M.; STEPNOWSKI, P. **How to decrease pharmaceuticals in the environment? A review**. Environmental Chemistry Letters, v. 19, n. 4, p. 3115–3138, 2021.

CARLSON, J. C. et al. **Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution**. Water Research, v. 84, p. 350–361, 2015.

CHAUHAN, H. A. et al. **Photocatalytic activity of graphene oxide/zinc oxide nanocomposite derived from rice husk for the degradation of phenanthrene under ultraviolet-visible light.** Journal of Water Process Engineering, v. 47, n. January, p. 102714, 2022.

COSTA, T. M. S. et al. **Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag_3PO_4/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 364, p. 461–471, 2018.

DUTTA, V. et al. **An overview on WO_3 based photocatalyst for environmental remediation**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 1, p. 105018, 2021.

EL-NAHHAL, I. M. et al. **Synthesis and structural characterization of ZnO and CuO nanoparticles supported mesoporous silica SBA-15**. Chemical Physics Letters, v. 667, p. 165–171, 2017.

GOMES, J. P. **Occurrence of 17α-ethinylestradiol in Paranoá Lake watershed (Brasília, Brazil): sewage, freshwater and treated water**. Revista Ambiente e Água, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2021.

HU, X. et al. **Quantitative evaluation of structure-activity relationships in heterogeneous photocatalytic oxidation towards organic contaminants**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 309, p. 121238, 2022.

HUIRACHE-ACUÑA, R. et al. **Synthesis and characterization of WO_3 nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method**. Materials Characterization, v. 60, n. 9, p. 932–937, 2009.

KIDD, K. A. et al. **Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 104, n. 21, p. 8897–8901, 2007.

KLAIC, M.; JIRSA, F. **17α-Ethinylestradiol (EE2): concentrations in the environment and methods for wastewater treatment - an update**. RSC Advances, v. 12, n. 20, p. 12794–12805, 2022.

KUBELKA, P.; MUNK, F. **An article on optics of paint layers**. Z. Tech. Phys., v. 12, n. 1930, p. 593–601, 1931.

KUMARAVEL, S. et al. **Fabrication of mesoporous WO_3-SBA-15 catalysts and enhanced photocatalytic degradation of harmful dyes**. Optik, v. 235, n. June 2020, p. 166599, 2021.

LARKI, A.; SAGHANEZHAD, S. J.; GHOMI, M. **Recent advances of functionalized SBA-15 in the separation/preconcentration of various analytes: A review**. Microchemical Journal, v. 169, p. 106601, 2021.

LIANG, Y. C.; CHANG, C. W. **Preparation of orthorhombic WO_3 thin films and their crystal quality-dependent dye photodegradation ability**. Coatings, v. 9, n. 2, 2019.

LIAO, M. et al. **Strategies to improve WO_3-based photocatalysts for wastewater treatment: a review**. Journal of Materials Science, v. 56, n. 26, p. 14416–14447, 2021.

LIMA, M. S. et al. **Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe_3O_4@WO_3/SBA-15 on photodegradation of the acid dichlorophenoxyacetic (2,4-D) under UV irradiation**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 5, p. 104145, 2020.

LITTER, M. I. **Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 23, n. 2–3, p. 89–114, 1999.

MALSAWMDAWNGZELA, R.; TIWARI, D. **17α-Ethinylestradiol elimination using synthesized and dense nanocomposite materials: Mechanism and real matrix treatment**. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 39, n. 3, p. 646–654, 2022.

MUÑOZ-BOLAÑOS, J. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. **WO_3 mono-nanocrystals: Synthesis, characterization and evaluation of their electrical behavior in oxygen and acetone atmospheres**. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 274, 2021.

NAJAFI-ASHTIANI, H.; BAHARI, A.; GHASEMI, S. **A dual electrochromic film based on nanocomposite of copolymer and WO_3 nanoparticles: Enhanced electrochromic coloration efficiency and switching response**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 774, p. 14–21, 2016.

NARAYANAN, M. et al. **Current status of microbes involved in the degradation of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) pollutants in the aquatic ecosystem**. Environmental Pollution, v. 300, p. 118922, 2022.

NETO, A. G. V. D. C. **Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas do WO_3 obtido pelo método poliol.** Universidade Estadual Paulista, 2018.

NOLETO, L. F. G. et al. **Rhodamine B photodegradation over Ag_3PO_4/SBA-15 under visible radiation based on WLEDS light**. In: OLIVEIRA, A. C. DE (Ed.). A geração de novos conhecimentos na química 2. 2. ed. Ponta Grossa - PR: Atena Editora, 2021. p. 163–182.

PANG, H. F. et al. **Hydrothermal synthesis and optical properties of hexagonal tungsten oxide nanocrystals assisted by ammonium tartrate**. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, v. 209, n. 3, p. 537–544, 2012.

PIRIYANON, J. et al. **Performance of sunlight responsive WO_3/AgBr heterojunction photocatalyst toward degradation of Rhodamine B dye and ofloxacin antibiotic**. Optical Materials, v. 121, p. 111573, 2021.

REN, D. et al. **Effects of pH and dissolved oxygen on the photodegradation of 17α-ethynylestradiol in dissolved humic acid solution**. Environmental Sciences: Processes and Impacts, v. 18, n. 1, p. 78–86, 2016.

SHANDILYA, P. et al. **Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO_3 based photocatalysts**. Journal of Hazardous Materials, v. 428, p. 128218, 2022.

SOARES FILHO, A. F. et al. **Photodegradation of 17a-Ethynylstradiol (EE2) on Nanostructured Material of Type WO_3-SBA-15**. Water, Air, and Soil Pollution, v. 229, n. 8, 2018.

SONG, W. et al. **Exposed crystal facets of WO_3 nanosheets by phase control on NO2-sensing performance.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 31, n. 1, p. 610–620, 2020.

VERMA, P. et al. **Functionalized mesoporous SBA-15 silica: Recent trends and catalytic applications**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2020. v. 12

VINAYAGAM, V. et al. **Sustainable adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A review**. Chemosphere, v. 300, 2022.

YAO, Y. et al. **A review on the properties and applications of WO_3 nanostructure–based optical and electronic devices**. Nanomaterials, v. 11, n. 8, 2021.

YUHUA, H. et al. **Study on the adsorption of lanthanum ion imprinted on SBA-15/Y**. Journal of the Indian Chemical Society, v. 99, n. 5, p. 100425, 2022.

ZARE, E. N. et al. **An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants**. Chemosphere, v. 280, p. 130907, 2021.

ZHANG, M. et al. **Fabrication and characterization of tungsten-containing mesoporous silica for heterogeneous oxidative desulfurization**. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis, v. 37, n. 6, p. 971–978, 2016.

ZHAO, D. et al. **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores**. Science, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), bacharel em química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011), em Ciências Biológicas (2021) e em Física (2022) pela Faculdade Única. Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021) e especialização em Ciências da Natureza e Mercado de Trabalho pela Universidade Federal do Piauí (2022). Mestre (2015), Doutor (2018) e estágio pós-doutoral (2020-2022) em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Atualmente, vem desenvolvendo pesquisa nas seguintes linhas: (*i*) desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (*ii*) estudos de monitoramento de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE); *(iii*) desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (*iv*) aplicação de processos oxidativos avançados (H_2O_2/UV-C, TiO_2/UV-A e foto-Fenton entre outros) para remoção de CPE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (*v*) estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (*vi*) educação ambiental e (*vii*) processos de alfabetização e letramento cientifico no ensino de ciências, química e biologia.

ÍNDICE REMISSIVO

A

B

C

D

E

F

W

Química:

Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

@atenaeditora

www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Ano 2022

Química:

Desvendando propriedades e comportamentos da matéria 2

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

@atenaeditora

www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Ano 2022